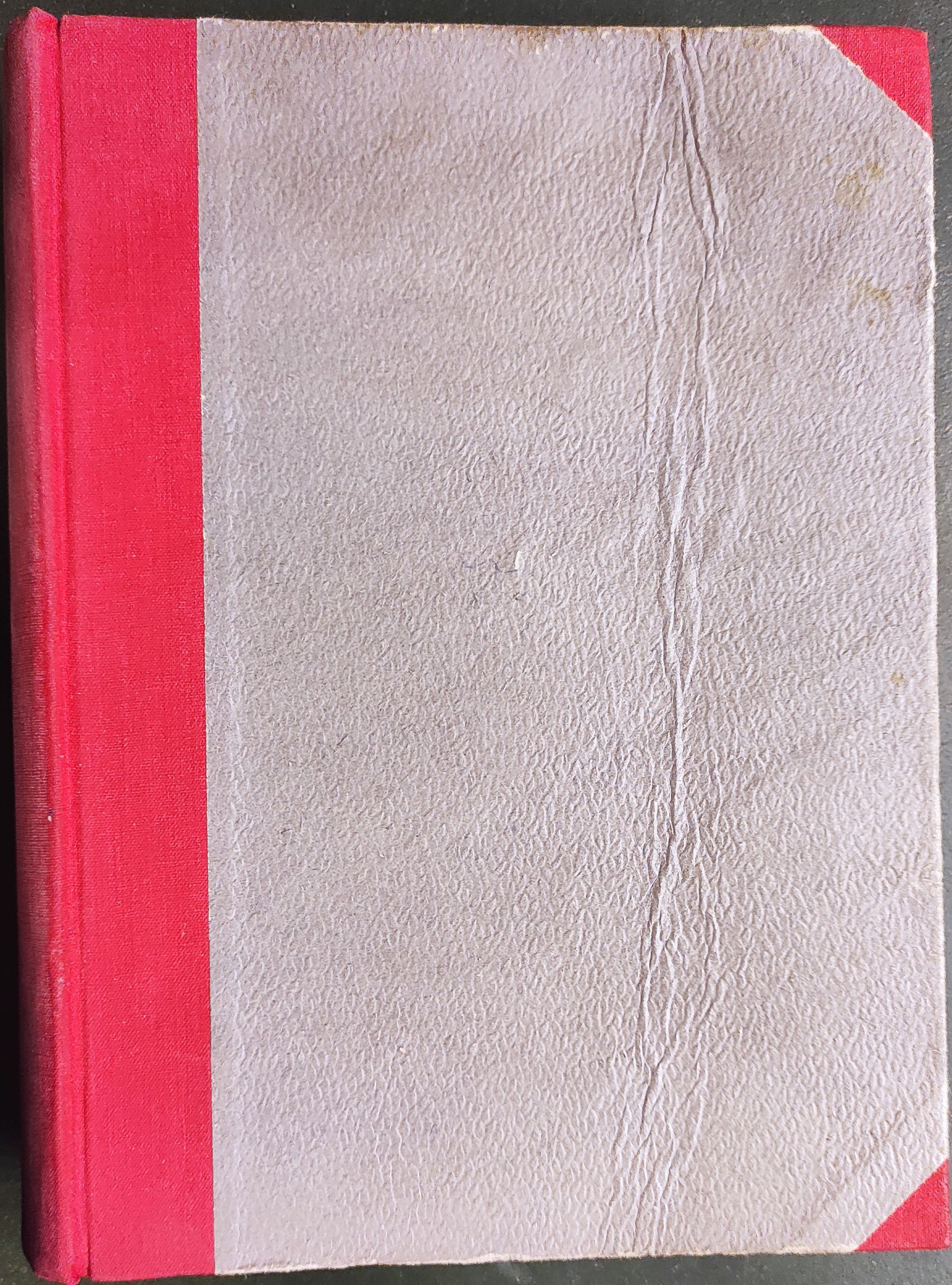
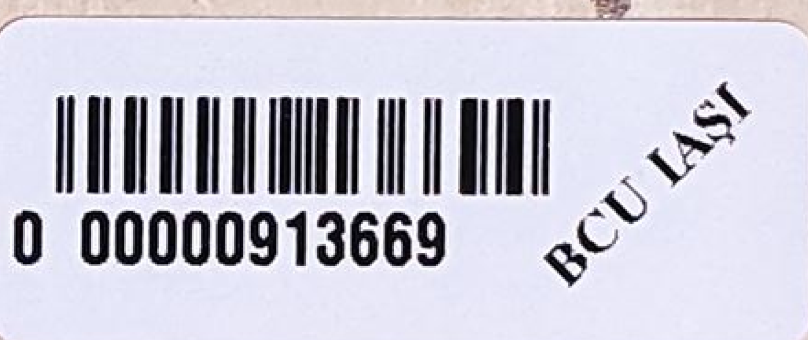


Oltianu Ion
1952.

B. V. NECRASOV
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE DIN U.R.S.S.

CURS
DE
CHIMIE GENERALĂ

TRADUCERE DIN LIMBA RUSĂ





EDITURA TEHNICĂ
1951

„In domeniul teoriei cunoașterii, ca și dealtfel în toate celelalte domenii ale științei, trebue să raționăm dialectic, să nu considerăm adică cunoștințele noastre ca ceva definitiv și invariabil, ci să analizăm în ce mod apare cunoașterea din necunoaștere, în ce mod cunoștințele incomplete, neprecise, devin mai complete și mai precise"*).

(*Lenin*)

DIN PREFATA LA PRIMA EDITIE

In pregătirea specialistului chimist, chimia generală (anorganică) joacă un rol de cea mai mare importanță, căci tocmai acest curs, primul care este studiat, trebue dela început să pună în mod just gândirea studentului pe temelii actuale. Sarcini nu mai puțin importante îi revin acestui curs și în pregătirea specialiștilor din multe alte domenii, care trebue să capete o reprezentare sumară, dar de asemenea justă și actuală despre chimie în general. Aceasta impune să se traseze și să se folosească toate căile care asigură la maximum alcătuirea unui astfel de curs, la nivelul înaltelor cerințe ale epocii construcției socialiste.

*Este limpede, înainte de toate, că acest curs trebue construit pe baza metodologiei științifice a materialismului dialectic. Ce înseamnă aceasta, se vede concret din epigraf și din propozițiile lui Engels și Lenin care urmează: „ Pentru un metafizician, obiectele și reflexele lor în gândire, adică noțiunile, reprezintă obiecte de cercetare separate, neschimbătoare, încremenite și date odată pentru totdeauna... Dialectica însă examinează obiectele și noțiunile în legătura lor reciprocă, în înlănțuirea lor, în mișcarea lor, în apariția și pieirea lor." (Engels) Logica formală acceptă definițiile formale, călăuzindu-se după aceea ce este mai obișnuit sau ceea ce este mai evident, mărginindu-se numai la aceasta. Logica dialectică cere ca să mergem mai departe. Ca să cunoaștem într'adevăr obiectul, trebue cuprinse și studiate toate legăturile lui și „ autodeterminarea " obiectului însuși. Noi nu vom realiza niciodată aceasta pe deplin, dar exigența multilateralității ne va feri de greșeli și de anchilozare. Aceasta în primul rând. In al doilea rând, logica dialectică cere ca obiectul să fie considerat în desvoltarea lui, „în mișcarea lui proprie", în schimbarea lui. In al treilea rând, practica omenească întreagă trebue să intre în completa „ definire " a obiectului, atât ca un criteriu al adevărului cât și ca determinant practic al legăturii obiectului cu ceea ce este necesar omului. In al patrulea rând, logica dialectică ne învață că un adevăr „ abstract " nu există. Adevărul este totdeauna „concret "(Lenin**) Din aceasta reiese, în genere, că „ problema nu consistă în a introduce legi dialectice în natură, din afară, ci în a le găsi în ea însăși și a le desvolta din ea ". (Engels).*

---

*) *V. I. Lenin*, Materialism și Empiriocriticism, p. 107, Ed. P.M.R. 1948.
**) *V. I. Lenin*, Opere, vol. XXVI, ed. 3, p. 134, (Ed. rusă).

Acum aproape 35 de ani, desvoltarea rapidă a chimiei fizice clasice a determinat o îndepărtare dela expunerea pur descriptivă proprie manualelor secolului trecut, cât și o refacere a cursului de chimie anorganică potrivit noilor curente, transformându-l prin aceasta într'un curs de chimie generală. Această restructurare a fost realizată de Ostwald și de adepții lui, însă în spiritul ideilor așa numitei școli „ energetice ", școală care se baza pe filozofia idealistă a lui Mach. Pe de altă parte, felul în care era tratat materialul a încetat să mai fie pur descriptiv și a inclus în el oarecare elemente de teorie, rămânând totuși formal dogmatic.

Actualmente a devenit absolut necesară o nouă și fundamentală reconstruire a cursului de chimie generală. La aceasta ne obligă desvoltarea rapidă a cunoștințelor noastre în domeniul structurii materiei, fără să mai vorbim de orientarea metodologiei vădit inacceptabile a școlii „ energetice ".

Dacă, în primul sfert al veacului nostru, chimia teoretică s'a ocupat aproape exclusiv cu studiul echilibrelor, în momentul de față, centrul de greutate al preocupărilor s'a deplasat spre elucidarea felului în care se desfășoară procesele elementare. Dacă, înainte, construcțiile teoretice se bazau pe inflexibilitatea formelor moleculare, acum se ia drept bază, dimpotrivă, variabilitatea lor. Toate acestea nu se oglindesc aproape deloc în manualele de tip vechi și rămân necunoscute astfel cadrelor ieșite din școlile superioare și însărcinate cu conducerea și organizarea industriei sovietice care cunoaște o desvoltare atât de vertiginoasă.

Este evident că noi vom putea „ ajunge și întrece țările capitaliste înaintate" numai atunci când vom reuși să înarmăm cât mai repede și mai deplin masele largi de tineri specialiști, cu teoriile cele mai moderne. Din această cauză, manualele trebue astfel întocmite, încât „ munca teoretică nu numai s'o ajungă pe cea practică, dar chiar să o și întreacă, înarmând pe practicienii noștri în lupta lor pentru victoria socialismului " (Stalin).

Dar nu este destul să cerem studentului să-și însușească cât mai aprofundat materialul didactic, ci trebue să i se dea și o posibilitate reală de a îndeplini această cerință. Această posibilitate îi este pe deplin asigurată în momentul de față prin introducerea chimiei ca obiect obligatoriu și îndeajuns de important în școala medie. Este evident că pe un student nu-l poate satisface un curs universitar, care nu s'ar deosebi calitativ cu nimic (sau aproape cu nimic) de ceea ce el a învățat anterior și care i-ar furniza doar un material de documentare ceva mai vast.

Din cele expuse reiese de asemenea necesitatea refacerii radicale a cursurilor respective pentru instituțiile superioare de învățământ și mai ales, a cursului de chimie generală. Calea care, în condițiile de astăzi, duce la aceasta, constă în introducerea în curs a acelor realizări ale chimiei fizice, care pot fi direct folosite în tratarea materialului chimic obișnuit. In urma studierii cursului de față, în afară de faptul că studentul trebue să cunoască un număr anumit de date, el trebue să aibă reprezentarea calitativă a fundamentelor teoriei moderne asupra structurii materiei. Aceasta va da posibilitatea specialiștilor ieșiți din universitățile și din școlile tehnice superioare cu alt obiect decât chimia, să aibă noțiuni suficiente de chimie modernă. Aceasta va permite studentului chimist să-și concentreze cu succes atenția asupra laturii cantitative a fenomenelor, atunci când va studia cursul de chimie fizică.

Atât timp cât chimia generală era o disciplină pur descriptivă, singura ei sarcină consta în selecționarea faptelor cunoscute din practică și în sistematizarea lor. Datele obținute erau expuse sub forma unei simple înșiruiri dogmatice pe

capitole mici, separate, care deseori nu aveau nicio legătură logică unul cu altul. Este evident că aceasta obliga și la un anumit fel de asimilare a materialului și anume la memorizarea lui formală.

Actualmente, când chimia generală s'a îmbogățit destul de mult cu reprezentări teoretice, metoda sa de expunere trebue și ea să fie alta. Este evident că în măsura posibilităților, acest curs cât și părțile sale integrante trebue să prezinte o unitate închegată și nici de cum o înșirare de date faptice și de reprezentări teoretice. De aceea trebue să depunem toate sforțările pentru a nu „ expune " pur și simplu materia, ci de a o desvolta logic, lucru deosebit de important (și în același timp mai ușor de realizat) în cadrul examinării reprezentărilor teoretice. Ar fi de asemenea de dorit ca să se apropie, pe cât posibil, calea ce o parcurge studentul de acea cale parcursă cu pași incomparabil mai lenți, de către însăși știința predată. In această ordine de idei trebue să fie evitate cu multă atenție, orice fel de depășiri ale programului de tratare, sau tendințe de a scăpa odată pentru totdeauna de o chestiune sau alta „ expunând dintr'odată " tot ceea ce are contingență cu ea.

Este bine cunoscut faptul că acel care învață își însușește mult mai ușor, mai aprofundat și mai precis, ceea ce îl interesează mai îndeaproape. Pentru ca rădăcina studiului să înceteze a mai fi amară, trebue prin urmare, să facem ca obiectul de studiu să prezinte un interes pentru acel care-l studiază, subliniind îndeajuns importanța acestui curs pentru diferitele ramuri ale practicii omenești, prin introducerea în curs a unui șir de scurte expuneri din domenii apropiate. In același timp trebue să se evite cu scrupulozitate expunerile vagi și să se elimine categoric din manual orice balast, a cărui prezență nu face altceva decât să împiedece o concentrare a atenției.

Este necesar a-l obișnui pe student să gândească asupra materialului și nu numai să-l învețe pe de rost. De aceea este deosebit de important ca treptat, pe măsură ce studentul își însușește cunoștințe noi, să se schimbe însuși caracterul expunerii, care trebue să devină din ce în ce mai riguros. Dacă la începutul cursului ar fi de dorit o tratare a materialului, apropiată de manualele elementare de școală medie, către sfârșitul lui însă, este nimerit a-l apropia de stilul unei expuneri științifice. Caracterul expunerii trebue să impună studentului o muncă permanentă și îndârjită pentru asimilarea materialului și în același timp, dacă această condiție este îndeplinită, să-i garanteze posibilități reale de stăpânire a obiectului.

Un rol excepțional de important pentru o astfel de disciplină, cum este chimia generală, îl joacă o expunere demonstrativă. Aceasta trebue să fie asigurată în primul rând prin existența în curs a unui număr suficient de desene bine alese și clare, de scheme și de diagrame (lucru care este deosebit de important, dacă manualul este folosit atât pentru studiul prin corespondență cât și de către autodidacți). O întrebuințare largă a reprezentării prin modele (imagini) în însăși expunerea fondului subiectului tratat, dă de asemenea rezultate extrem de eficiente. Astfel de imagini pot dela început să introducă ele singure studentul în sfera ideilor moderne și să-l obișnuiască să examineze fenomenele chimice tocmai din acest unghiu și nu așa cum erau privite acum 20—30 de ani. Cu toate că, după cum este dela sine înțeles, o astfel de reprezentare prin imagini nu poate să cuprindă tot materialul experienței chimice și să-l reflecte în întregime, totuși, în multe cazuri, această metodă deschide mari posibilități pentru sistematizarea datelor deosebite la prima vedere și extragerea unor principii generale, metodă prin aplicarea căreia se poate deduce comportarea chimică a diferitelor substanțe în cadrul unor condiții date.

Pe de altă parte, reprezentările în imagini permit studentului să asimileze cunoștințe privind proprietățile substanțelor, nu în mod pur formal (cum se întâmpla de regulă înainte vreme), ci în legătură cu structura lor internă. Prin aceasta se creează premizele necesare pentru ca studentul să nu memorizeze pur și simplu datele, ci să-și desvolte un fel de a gândi din punct de vedere chimic. Aceasta este sarcina principală a cursului. Viitorul specialist trebue nu numai să cunoască chimia, dar mai ales să o stăpânească. Lucrul acesta este posibil numai, dacă după terminarea cursului va rămâne în mintea studentului nu o teorie abstractă ori fragmente de date rupte din ea, ci un tablou viu și demonstrativ al interdependenței dintre structura internă a substanțelor și proprietățile acestora. Este limpede că tocmai în acest sens trebue să fie îndreptate eforturile.

Insăși structura unui curs trebue să asigure în primul rând o posibilitate de desfășurare logică a acestuia. Baza firească a acestui principiu, în ce privește chimia generală, este legea periodicității elementelor. De acea, chestiunea situării în cadrul unui manual a acestei legi nu poate fi rezolvată cu succes după formula „ sau — sau " (la început, la mijloc sau la sfârșit). Considerând legea periodicității ca principalul fir conducător, trebue să ne călăuzim de ea în tot cuprinsul cursului. Tratarea multilaterală a materialului, cerută de metodologia dialectică, include, dela sine înțeles, obligația de a se alcătui cursul pe o bază teoretică și experimentală suficient de largă. La aceeași concluzie duce și necesitatea nu numai de a ajunge, dar și de a întrece țările capitaliste înaintate.

Este evident totuși că nu toate cunoștintele expuse în curs sunt la fel de importante pentru pregătirea chimică generală a unui specialist sau a altuia. De aici decurge necesitatea de a se introduce în carte două feluri de caractere. Cu caractere obișnuite trebue să fie tipărit numai minimumul de cunoștințe necesare pentru însușirea uneia sau alteia din părțile cursului (capitole sau paragrafe ale acestuia), iar cu caractere mărunte tot materialul complementar, important numai pentru specialități deosebite sau care constitue o extindere și adâncire a materiei de bază. Toate acestea sunt cu deosebire de dorit pentru ca manualul să poată fi folosit și de către specialiștii aflați deja în producție : orice manual de școală superioară trebue să fie astfel întocmit, încât să servească nu numai în timpul studiului, dar și după aceea, în cadrul muncii practice.

Introducerea a două caractere diferite și aranjarea celor scrise cu caractere mărunte în alineate numerotate separat, permite în mare măsură eliberarea cititorului de un „asortiment forțat" comun majorității cursurilor. Desigur, în cadrul alcătuirii unui program de studiu, fiecare catedră capătă o mare libertate de a dispune fie reducerea cursului (prin excluderea totală a diferitelor paragrafe) fie extinderea acestuia (prin declararea ca obligatorii de tratat a unor paragrafe tipărite în litere mărunte. In modul acesta se înlătură „ acea nivelare în cunoștințe " între studenții de diferite specialități, iar pe de altă parte și între cei cu capacități deosebite.

Incercarea de a se întocmi prezentul curs a fost făcută pornind dela considerentele expuse mai sus). Este greu de negat că îndeplinirea lor reală și concomitentă este o sarcină excepțional de dificilă. In afară de o tratare generală critică a întregului material, a trebuit, printre altele, să se completeze substanțial diferite reprezentări teoretice și se va căuta, pe baza acestora, noi căi de expunere a datelor. Din această cauză, anumite pasagii ale cărții cuprind în mod necesar un număr îndeajuns de mare ,de tratări și prelucrări personale ale autorului.

Mai, 1934

PREFATA LA EDITIA A OPTA

După cum arată experiența edițiilor precedente ale „Cursului de chimie generală", acesta este folosit mai ales de două grupuri de cititori : studenții acelor numeroase școli superioare, în care chimia este una din materiile principale ale primului an, pe de o parte, iar pe de altă parte specialiștii colaboratori științifici, profesori, ingineri, etc.

Acest fapt a determinat felul în care „cursul" a fost refăcut pentru ediția a opta. S'a efectuat o scrupuloasă regrupare a materialului tipărit, atât cu caractere obișnuite cât și mărunte, cu scopul înlesnirii la maximum a muncii studenților. In același timp paragrafele scrise cu litere mărunte au fost completate cu expuneri având un caracter mai special.

Materialul de studiu fundamental este tipărit cu caractere obișnuite în cadrul acelor paragrafe ce nu sunt notate cu un asteric (în text). Studierea obligatorie a celor scrise cu litere obișnuite în cadrul paragrafelor prevăzute cu asteric, precum și a diferitelor alineate tipărite cu caractere mărunte, este determinată de cerințele specifice ale diferitelor domenii de specialitate urmând a fi anume indicată studenților.

Literatura științifică curentă este sistematic luată în considerație, ținându-se seama că cele mai noi idei și datele reale de chimie generală trebue să fie aduse la cunoștința maselor largi de specialiști din diferite ramuri. La aceasta ne obligă necesitatea : „nu numai de a ajunge, dar și de a întrece în viitorul apropiat realizările științei dinafara țării noastre" (Stalin).

Aprilie 1947.

Autorul

1. INTRODUCERE, TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ

§ *1*. **Căile de desvoltare ale chimiei**. Pe cât ne este cunoscut astăzi, *știința despre substanțe și transformările lor* a luat naștere în Egipt, care a fost, din punct de vedere tehnic, țara cea mai înaintată a lumii antice. Astfel, ramuri de producție ca prelucrarea metalelor prețioase, suflarea sticlei, vopsirea au atins acolo o desvoltare importantă încă mult înainte de era noastră. Aceste produse foloseau însă numai straturilor celor mai privilegiate ale societății. Chimia însăși era socotită o știință „ divină ", ea se găsea complet în mâna slujitorilor zeilor și era ascunsă cu grijă de către aceștia față de toți neinițiații.

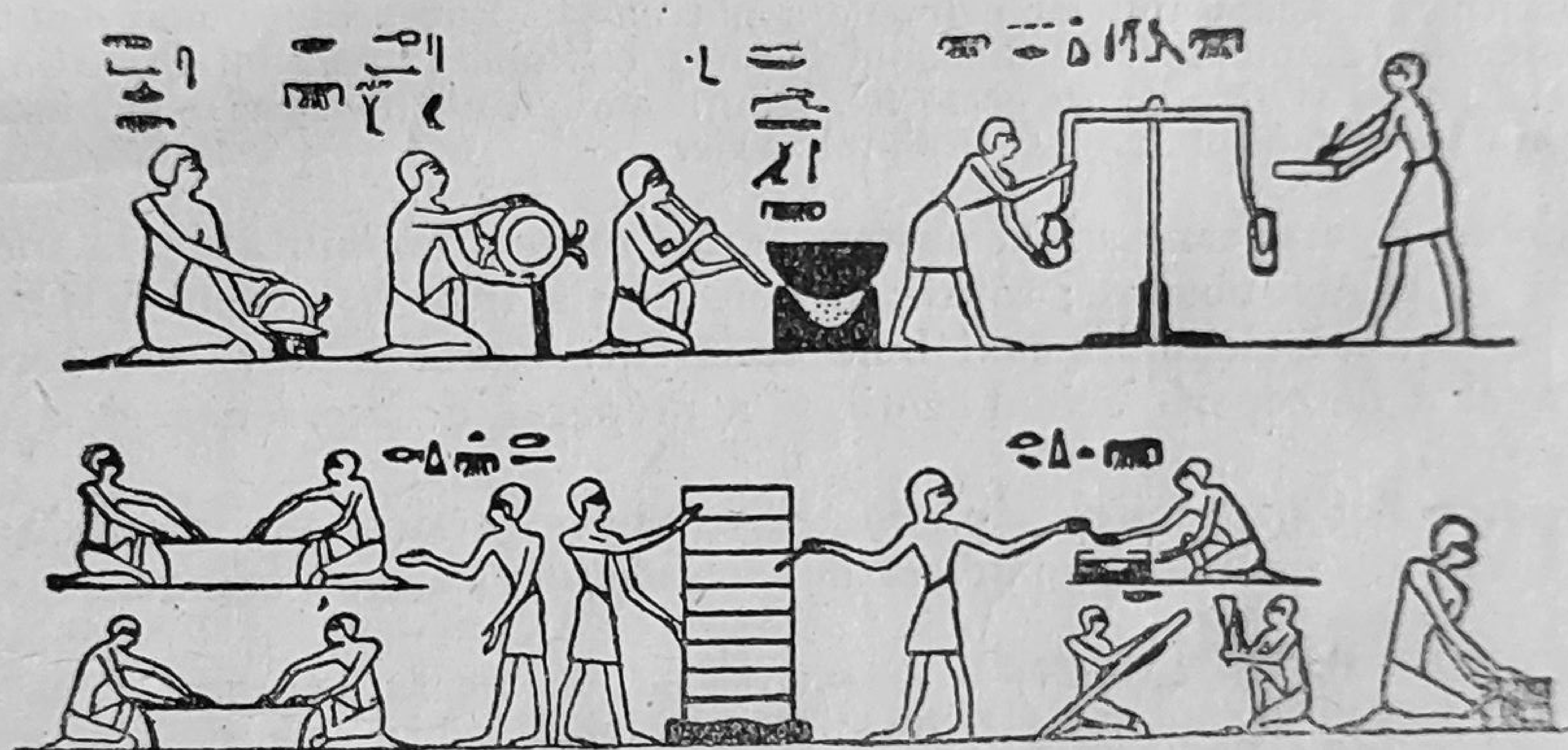


Fig. 1. Extragerea și prelucrarea aurului în Egiptul antic.

Cunoștințele chimice parțiale se strecurau totuși în țările ce înconjurau Egiptul. Acestea au fost însușite cu succes mai ales de către Arabi. Aceștia, la rândul lor, au transformat denumirea dela început de „chimie " în alchimie, adăugând prefixul „ al " caracteristic pentru limba arabă. Denumirea de „alchimie " a caracterizat după aceea o întreagă epocă în desvoltarea științei pe care o examinăm.

1. In afară de Egipt, centre de cultură ale lumii antice erau de asemenea Mesopotamia, India și China. După cum reiese din textul tăblițelor cu scriere cuneiformă, găsite cu ocazia săpăturilor arheologice din Ur și din alte orașe antice ale actualului Irac, locuitorii acestor localități extrăgeau din mine încă cu 3.000 de ani înainte de era noastră,

fier, aramă, argint și plumb, iar parte din metalele extrase, erau exportate pe calea mării. După toate probabilitățile, cultura tehnică din Mesopotamia era strâns legată de aceea a Egiptului.

In India și China, diverse date alchimice și fabricații bazate pe aceste date, existau de asemenea încă înaintea erei noastre. Astfel, cartea savantului indian Kautilai (al 3-lea veac înaintea erei noastre), conține o bogată înșirare de combinații chimice, de metode pentru obținerea acestora, etc. Cartea savantului chinez Vei-Po-Iang (al 2-lea veac al erei noastre), este cea mai veche dintre lucrările cunoscute nouă, dedicate în mod special alchimiei.

2. Desvoltarea cunoștințelor științifice ale Egiptului antic, au ajuns în veacul III înaintea erei noastre, la un nivel, potrivit timpului, atât de înalt, încât în orașul Alexandria a fost înființată o academie de științe (cu 300 de ani înaintea erei noastre). Membrii ei erau savanții de seamă ai antichității ca: Euclid, Archimede, Ptolomeu și alții.Pentru a caracteriza nivelul acestei instituții științifice, prima de acest fel din lume, este suficient de spus că biblioteca ei număra 700.000 de manuscrise. ,,Artei sfinte'' — chimiei — îi era destinată o clădire specială (templul lui Serapis).

Academia alexandrină a căpătat o mare lovitură în jurul anului 400 al erei noastre, când au fost distruse de către fanatici unele din clădirile ei (în special templul lui Serapis) și arsă biblioteca. După aceasta, mulți savanți s'au mutat din Alexandria la Djundi-Sarpur (în sudul Iranului), unde cu puțin înainte fusese de asemenea înființată o academie de științe. Aceasta din urmă a intrat în faza de înflorire atunci când academia alexandrină nu a mai putut ieși din starea ei de decădere.

Ambele academii au existat până în anul 639—640, când ele au fost distruse și arse de cuceritorii Egiptului și Iranului, de către arabi. Din moștenirea științifică a acestor academii nu ne-a parvenit aproape nimic. Totuși o oarecare parte din aceste cunoștințe au fost însușite de către Arabi și, după o prelucrare mai mult sau mai puțin completă, ei le-au transmis apoi Europei, odată cu cucerirea Spaniei (711). Pe de altă parte o anumită parte a cunoștințelor egiptene a pătruns în Europa încă mai demult prin Constantinopol (Stambul), care din anul 395 era capitala Imperiului Bizantin, ce includea și Egiptul și Grecia. In acest fel, știința europeană (în special alchimia), este legată prin toate rădăcinile ei de Egiptul antic.

Alchimia europeană a luat naștere, după toate probabilitățile, la începutul veacului VI al erei noastre; totuși, Geber, care a trăit în veacul VIII trebue socotit ca primul alchimist mai bine cunoscut. Geber a fost un cercetător talentat, el a descoperit acidul azotic și a preparat de asemenea și a studiat multe săruri.

Operele lui parvenite până în zilele noastre sunt scrise într'o limbă simplă și clară, spre deosebire de cărțile alchimiștilor care au urmat.

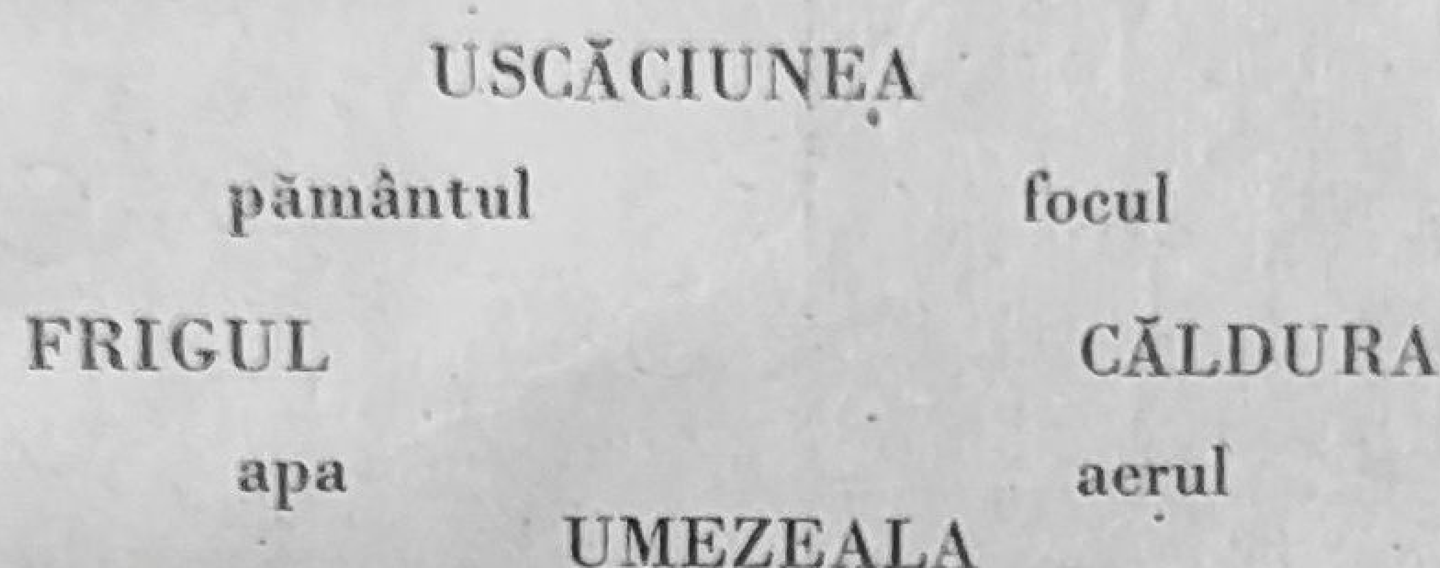
3. Djabar ibn Gaian (721—815), cunoscut în literatura europeană sub numele de Geber, a fost un savant multilateral. Lucrările lui alchimice principale se numeau: ,,Cartea celor șaptezeci'' și ,,Cartea despre otrăvuri''.

Pentru înțelegerea desvoltării ulterioare a alchimiei trebue cercetate pe scurt condițiile în care erau nevoiți să lucreze alchimiștii.

Este un fapt cunoscut că știința se naște din cerințele practicii și se desvoltă sub influența ei directă. Dar industria europeană din evul mediu, avusese un caracter meșteșugăresc și de bresle închise. Această industrie era bazată din punct de vedere tehnic pe o transmisiune din tată în fiu și era departe de a prezenta cerințele unei conduceri științifice. Societatea nici nu ar fi putut să se folosească de ea, din cauza caracterului închis și dispersat al breslelor cât și din cauza tradițiilor conservatoare existente. Pe de altă parte, relațiile comerciale cu țările din răsărit s'au desfășurat destul de larg chiar în evul mediu. Totuși, din cauza greutăților transportului, se importau din Europa aproape exclusiv

obiecte de lux. Drept unic mijloc de plată pentru aceste obiecte (tot din cauza greutăților de transport) servea aurul. Prin aceasta s'au pus premizele pentru fixarea direcției în care s'au desvoltat cercetările științifice ale alchimiștilor. Ei au mers pe drumul îngust al căutării „ pietrei filosofale ", capabile să transforme oricare metal în aur. Această muncă rupându-i complet pe alchimiști dela cerințele largi ale practicii de toate zilele, îi lipsea total de arma principală a cunoașterii, criteriul practic, adică posibilitatea de a controla reprezentările lor teoretice prin aplicarea lor în practică. Ca rezultat, toate vederile alchimiștilor se bazau pe dogmele științifico-naturale învechite ale filosofiei lui Aristotel.

După Aristotel (384—322 înaintea erei noastre) originele fundamentale ale naturii erau „ principiile " abstracte și anume : căldura, frigul, uscăciunea și umezeala. Combinându-le câte două și înzestrând cu ele „ materia originară " Aistotel deducea patru „elemente de bază" — pământul, focul, aerul și apa, precum se vede din schema de mai jos :



La aceste „ principii " ale lui Aristotel, alchimiștii au adăugat ulterior : nevolatilul (sarea), inflamabilitatea (pucioasa), metalicul (mercurul).

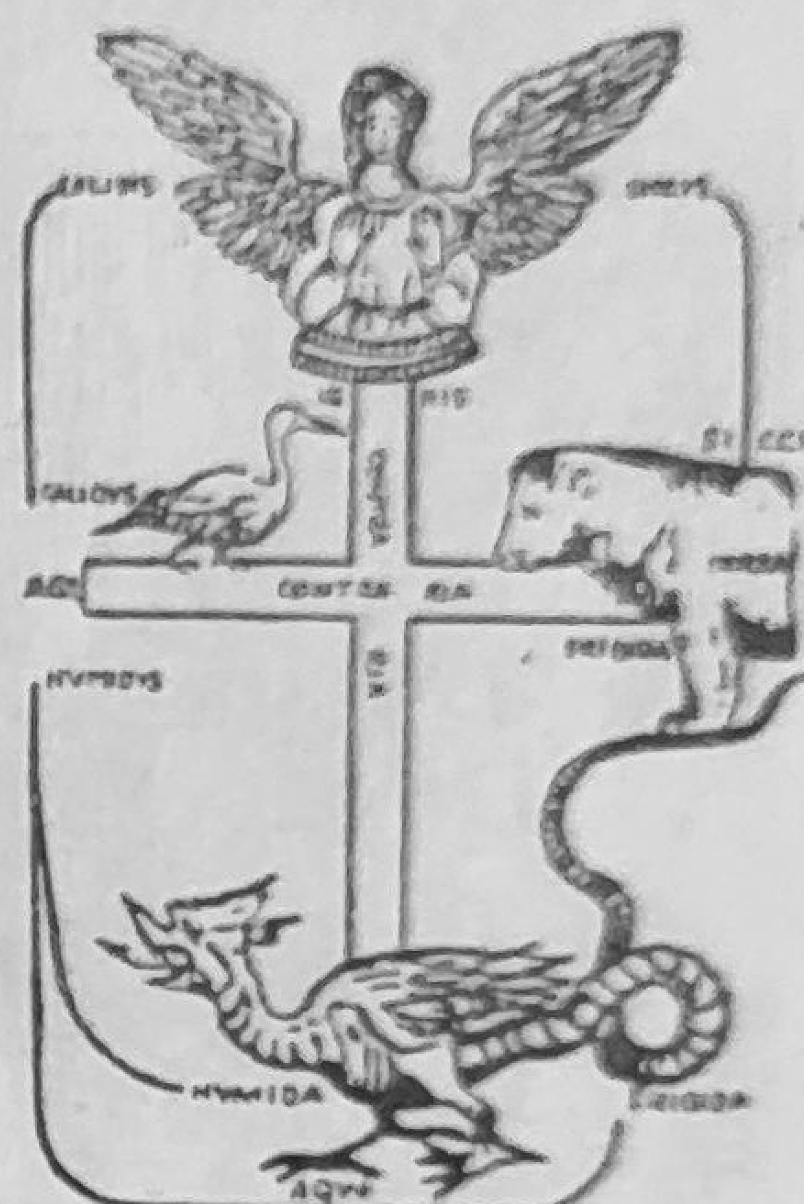


Fig. 2. — Desenul alchimic ce ilustrează legătura dintre elemente.

Ignis—focul ; Terra—pământul ; Aqua—apa ; Aer—aerul ; Contraria—cele opuse ; Siccus—uscăciunea ; Frigidus—frigul (recele) ; Humidus—umedul ; Calidus—caldul.

4. In ceea ce privește „elementele de bază", acestea au fost propuse încă înainte de Aristotel de către filosoful grec Empedocles (490—430 ani înaintea erei noastre). Este interesant de remarcat faptul că astfel de idei își au originea lor încă cu mult mai înainte (în China secolului XII înaintea erei noastre). In anticele manuscrise chinezești sunt amintite cinci „elemente de bază" ; apa, focul, lemnul, aurul și pământul.

Sub denumirea de „materie originară", Aristotel înțelegea un eter universal. El socotea că spațiul este în mod continuu umplut de materie și el a fost un adversar categoric al reprezentărilor atomice.

Fiind educatorul și prietenul celui mai mare cuceritor al antichității. Alexandru Macedon (356—323), Aristotel a avut posibilități excepționale pentru o cunoaștere multilaterală a culturii celor mai înaintate țări din acea epocă. Numeroasele opere ale lui Aristotel cuprind sistematic toată suma de cunoștințe științifice ale timpului său. Cu mult mai târziu catolicismul a recunoscut drept „divină" înțelepciunea lui Aristotel. Prin aceasta i-a fost creată acea autoritate incontestabilă de care el s'a bucurat în toată perioada evului mediu.

Schema teoretică întocmită de alchimiști presupunea posibilitatea obținerii oricărei substanțe prin simpla combinare a „ principiilor " de bază în proporții anumite. De aceea nu este de mirare că încrederea în posibilitatea

preparării minunatei „ pietre filozofale ” a fost în acele timpuri extrem de populară şi neîndoielnică. Toată munca practică a alchimiştilor era îndreptată spre dobândirea „ pietrei filozofale ”. In procesul acestor cercetări fantastice ei au descoperit multe substanţe noi (în cea mai mare parte săruri) şi au desvoltat metode de bază pentru purificarea lor. Tocmai în aceste metode consistau cele mai importante progrese ale perioadei alchimice. Din păcate, alchimiştii păstrau rezultatele lucrărilor efectuate, în cel mai strict secret. Din această cauză, destul de mult din moştenirea lor ştiinţifică n'a ajuns până la cercetătorii ulteriori, iar aceştia au fost forţaţi să repete studiul aceloraşi probleme.

5. Cei mai celebri alchimişti europeni au fost Albert Magnus (1193—1280), Roger Bacon (1214—1294) şi Raymond Lulle (1235—1315). In opera lui „Prezentări alchimice'' Roger Bacon ne dă următoarea definiţie : „alchimia este ştiinţa care arată cum să se prepare şi să se obţină printr'un oarecare mijloc, un elixir, care aruncat pe un metal sau peste o substanţă imperfectă, să o facă perfectă în momentul atingerii''.



Fig. 3. — Laboratorul alchimistului.



Fig. 4. — Insemnări alchimice.

6. Operele alchimiştilor care s'au păstrat până în zilele noastre sunt scrise într'o limbă atât de nebuloasă, iar chimia din aceste opere este atât de împletită cu misticismul, încât deseori ele sunt absolut imposibil de descifrat. Iată, de exemplu, una din reţetele mai puţin încâlcite pentru prepararea „pietrei filosofale'', împărţită pe puncte pentru claritate : 1.Combinăm, adică pregătim pe *A* dintr'un corp şi din Mercur. 2. Supunem putrezirii şi fierberii la foc dublu aşa numitul *A*. 3. După ce el este putrezit şi fiert, îl deslegăm. 4. După liniştire îl separăm şi îl împărţim. 5. După separare şi împărţire, curăţim şi purificăm. Ce înseamnă *A* sau corp, este lăsat la libera apreciere a cititorului.

Cât de puternică este influenţa tradiţiei la alchimişti, este bine ilustrat prin faptul următor. Când alchimiştii au cunoscut în secolul al XVI-lea antimoniul metalic, ei au refuzat mult timp să-l recunoască ca metal elementar, deoarece nu exista nicio planetă corespunzătoare. Această nerecunoaştere se explica prin faptul că cele şapte metale întrebuinţate încă de Egipteni, în reprezentarea alchimiştilor, erau strâns legate de cele şapte corpuri cereşti ale sistemului solar cunoscute din antichitate :

Aurul	Argintul	Cuprul	Fierul	Cositorul	Plumbul	Mercurul
Soarele	Luna	Venera	Marte	Jupiter	Saturn	Mercur

Obiecțiunea fundamentală împotriva teoriei flogisticului stă în faptul că greutatea metalului oxidat era totdeauna mai mare decât greutatea metalului neoxidat. Totuşi era de aşteptat tocmai contrariul, întrucât flogisticul trebue să plece din metal prin oxidare. S'a căutat să se explice aceasta prin supoziția că „flogisticul are o greutate negativă ", dar această explicație era evident trasă de păr. Cu toate că s'au făcut nenumărate sforțări, nimeni nu a reuşit să izoleze flogisticul şi să-l studieze. Un număr mereu crescând de noi descoperiri era în contradicție cu această teorie sau concorda cu greutate, numai cu ajutorul unor supoziții suplimentare, deseori în contrazicere cu însăşi teoria.

La sfârşitul unei supremații de aproape o sută de ani, teoria flogisticului, dintr'un factor al progresului în ştiință, a devenit o frână pentru aceasta.

§ 2. **Inceputurile chimiei contemporane.** Erorile prezentate de teoria flogisticului au fost constatate de savantul rus M. V. Lomonosov. Prin experiențele sale cantitative din anii 1748-1756 el a dovedit că arderea nu este o reacție de descompunere, ce se produce prin eliminarea flogisticului, ci dimpotrivă ea este o reacție de combinare a substanței, ce se poate aprinde, cu aerul. Mai târziu, Lavoisier identifică gazul din aer care determină arderea şi îl denumeşte oxigen. Acest misterios şi imperceptibil „flogistic" s'a arătat prin aceasta drept o construcție de prisos şi a trebuit să fie exclus din uzul chimiei. Simultan s'au răsturnat şi toate reprezentările de bază : ceea ce era înainte socotit drept element (oxid), s'a dovedit a fi o substanță compusă şi, din contră, ceea ce era socotit după părerile vechi substanță compusă, metalul, s'a dovedit a fi element. Răsturnând teoria flogisticului „cu capul în jos", Lomonosov a pus prin aceasta temeliile chimiei moderne.

1. Este interesant de notat că în cartea alchimistului chinez Mao-Hoa, dela sfârşitul secolului al VIII-lea, se găsesc îndrumări clare asupra complexității compoziției aerului şi sunt prezentate procedee de preparare a oxigenului, fiind redată şi teoria arderii care, prin natura ei, este foarte apropiată de teoria lui Lomonosov.

La baza teoretică a cercetărilor lui Lomonosov a fost **legea conservării masei**, pe care a format-o în anul 1748. Esențialul acestei legi constă în faptul că : *totalul greutăților tuturor substanțelor care intră într'o reacție, este egal cu greutatea tuturor produselor rezultate din reacție.* Acest fapt constitue principala lege a chimiei. Ea motivează ştiințific analiza cantitativă şi prin aceasta dă posibilitate unei cercetări precise a compoziției substanțelor şi a caracterului procesului reacțiilor chimice.

Numai pe baza legii conservării masei a devenit posibilă formularea problemei, în jurul căreia s'a iscat la începutul veacului XIX o divergență de idei între doi chimişti de vază : Berthollet şi Proust. Se punea chestiunea dacă substanțele se combină una cu alta în anumite proporții precise, care depind de însăşi natura substanțelor inițiale, sau dacă aceste proporții sunt neprecise, variabile şi depind exclusiv de cantitatea de substanțe introduse în reacție. Cu alte cuvinte, neînțelegerea consta în faptul, dacă schimbările compoziției se produc în salturi sau continuu. In primul caz se putea aştepta formarea, de exemplu din două elemente oarecare, a unui număr restrâns de combinații, ce se deosebesc pronunțat unele de altele printr'o compoziție cantitativă, cât şi prin proprietățile acestor compoziții. In al doilea caz trebuia să existe un şir continuu de combinații cu o compoziție şi proprietăți ce se schimbă continuu.

2

Din aceasta reiese, că în primul caz, compoziția unei oarecari substanțe trebuia să fie completamente determinată și independentă de procedeul de preparare. In al doilea caz, despre o astfel de determinare a compoziției nu putea fi vorba. Această chestiune era fundamentală pentru chimie deoarece: „chimia poate să fie numită știința schimbărilor calitative ale corpurilor, ce se produc sub influența unor schimbări cantitative în compoziție" (Engels).

Berthollet a susținut ipoteza schimbării continue a compoziției substanței, Proust a susținut-o pe aceea a schimbării în salturi. Ca rezultat al polemicii care a durat câțiva ani (1801-1807), cauza lui Proust s'a arătat a fi justă. Astfel a fost stabilită a doua lege de bază a chimiei — **legea proporțiilor definite**, care constă în faptul că: *independent de modul prin care obținem o substanță anumită, compoziția ei va rămâne totdeauna aceeași.*

Numai din momentul stabilirii acestei legi, care ni se pare nouă actualmente un adevăr dela sine înțeles, s'a deschis drumul pentru studiul mai amănunțit al acelor proporții de greutate, în care se combină între ele diferitele elemente chimice. In această direcție cel ce a realizat mai mult a fost englezul Dalton, care a prelucrat această chestiune timp de câțiva ani, începând din anul 1803. Datorită lui a fost introdusă în știință concepția greutăților echivalente ale elementelor, ce au fost mai târziu denumite „echivalenți". Lărgind într'o oarecare măsură formularea lui Dalton (el pornea numai dela hidrogen), noțiunii de **echivalent** i se poate da definiția următoare: *echivalent se numește cantitatea în greutate a elementului ce se combină cu o anumită greutate de hidrogen* (mai exact 1,008), *sau cu opt atare greutăți de oxigen, sau cu cantități echivalente lor.* Importanța acestei noțiuni pentru chimie constă în aceea că elementele se combină totdeauna între ele în proporții de greutate ce corespund echivalenților lor (*legea proporțiilor*). Astfel, compoziția fiecărei combinații poate să fie exprimată printr'un număr întreg de echivalenți ai elementelor componente.

Găsirea valorilor numerice ale echivalenților nu prezintă dificultăți, dacă dintr'o analiză chimică rezultă compoziția procentuală a unei combinații oarecare a elementului al cărui echivalent este de aflat, cu un altul al cărui echivalent este deja stabilit.

Exemplul 1. Să calculăm greutatea echivalentă a oxigenului pornind dela hidrogen. Analiza combinației hidrogenului cu oxigenul (apa) dă următoarea compoziție procentuală de greutăți: 11,1% hidrogen, 88,9% oxigen. Dacă la 11,1 părți de hidrogen revin 88,9% părți de oxigen, atunci la 1 parte de hidrogen va reveni E părți de greutate de oxigen. Deci: $E = \frac{1 \times 88,9}{11,1} = 8$ va fi și greutatea echivalentă a oxigenului.

Exemplul 2. Cuprul formează cu oxigenul o combinație a cărei analiză dă 79,9% cupru și 20,1% oxigen. Pentru calcularea echivalentului cuprului formăm proporția:

La 79,9 p. cupru avem 20,1 p. oxigen
„ E „ „ „ 8 „ „

$$\text{de unde } E_{\text{cupru}} = \frac{8 \times 79,9}{20,1} = 31,8.$$

Exerciţii : 1. Să se găsească echivalentul mercurului, dacă se ştie că analiza combinaţiei lui cu oxigenul dă 92,6% mercur şi 7,4% oxigen.

2. Să se găsească greutatea echivalentă a sulfului, cunoscând echivalentul mercurului şi compoziţia procentuală a sulfurii de mercur: 86,2% mercur şi 13,8% sulf.

3. Să se găsească echivalentul sulfului, combinaţia lui cu hidrogenul conţinând 94,1% sulf şi 5,9 hidrogen.

In afară de combinaţia cuprului cu oxigenul, examinată în exemplul 2 şi denumită oxid de cupru, mai există încă una, protoxidul de cupru, cu o compoziţie procentuală diferită şi anume: 88,8% cupru şi 11,2% oxigen.

Cu aceste date, dacă se calculează echivalentul cuprului aflat în protoxid, atunci se vede că el este egal cu 63,6, adică exact de două ori mai mult decât în oxid.

Examinarea acestui caz şi a altora asemănătoare, a condus pe Dalton la stabilirea aşa numitei **legi a proporţiilor multiple** : *dacă două elemente formează între ele mai multe combinaţii, atunci greutăţile aceluia dintre elemente care se combină variat cu una şi aceeaşi greutate din celălalt element, se găsesc între ele în raporturi exprimate prin numere întregi.*

Această lege este foarte bine ilustrată prin exemplul oxizilor de azot care, după cum se ştie, sunt în număr de cinci:

Denumirea oxidului	Compoziţie proc.		Părţi de oxigen în greutate, care se raportă la 1 p. azot	Părţi de oxigen în greutate, care se raportă între ele ca numere
	Azotul	oxigenul		
Protoxid de azot	63,7	36,3	0,57	1
Monoxid de azot	46,7	53,3	1,14	2
Bioxid de azot	36,8	63,2	1,71	3
Trioxid de azot	30,4	69,6	2,28	4
Pentaoxid de azot	25,9	74,1	2,85	5

Faptul că elementele intră în combinaţii în proporţii definite, ducea inevitabil la supoziţia că structura substanţei este discontinuă. Teoria structurii discontinue a materiei a fost formulată în mod ştiinţific pentru prima oară, în sec. XVIII, de Lomonosov. Principiile fundamentale ale teoriei sale sunt următoarele:

Fiecare corp simplu este constituit din „particule" extrem de mici care nu mai pot fi divizate prin mijloace fizice, particule invizibile, pe care azi le numim atomi. Fiecare corp compus este alcătuit din corpuscule, pe care azi le numim molecule, formate din mai mulţi atomi. Acest particule se găsesc într'o neîncetată mişcare proprie. Proprietăţile substanţelor depind de aceste particule sau de felul în care sunt legate între ele.

După Lomonosov, teoria structurii materiei a fost desvoltată de Dalton.

„Teoria proporţiilor multiple, fără teoria atomică, ar fi rămas pur şi simplu o viziune mistică", scria Dalton într'o scrisoare către Berzelius, unul dintre cei mai mari chimişti ai primei jumătăţi a veacului al XIX-lea.

Teoria atomică a pus temeliile tuturor considerărilor teoretice ale chimiei. Ea a marcat trecerea la etapa actuală de desvoltare a acestei ştiinţe. „In chimie, epoca nouă începe dela teoria atomică". (Engels).

§ 3. **Teoria moleculare-atomică.** Din punctul de vedere al teoriei atomice, *elementul chimic* este considerat *sub aspectul de atom, care se caracterizează printr'o totalitate determinată de proprietăţi.* Aceste proprietăţi sunt aceleaşi pentru toţi atomii unuia şi aceluiaşi element şi se deosebesc de proprietăţile atomilor altor elemente. Prin unirea atomilor de acelaşi tip se formează *corpul simplu*, care este, prin urmare, *forma de existenţă a elementului în stare liberă.* Unirea atomilor de tip diferit dă un *corp compus*, care este deci *forma de existenţă a combinaţiei chimice.* Pe calea unor operaţiuni corespunzătoare, fiecare substanţă compusă poate fi desfăcută în elemente ei componente.

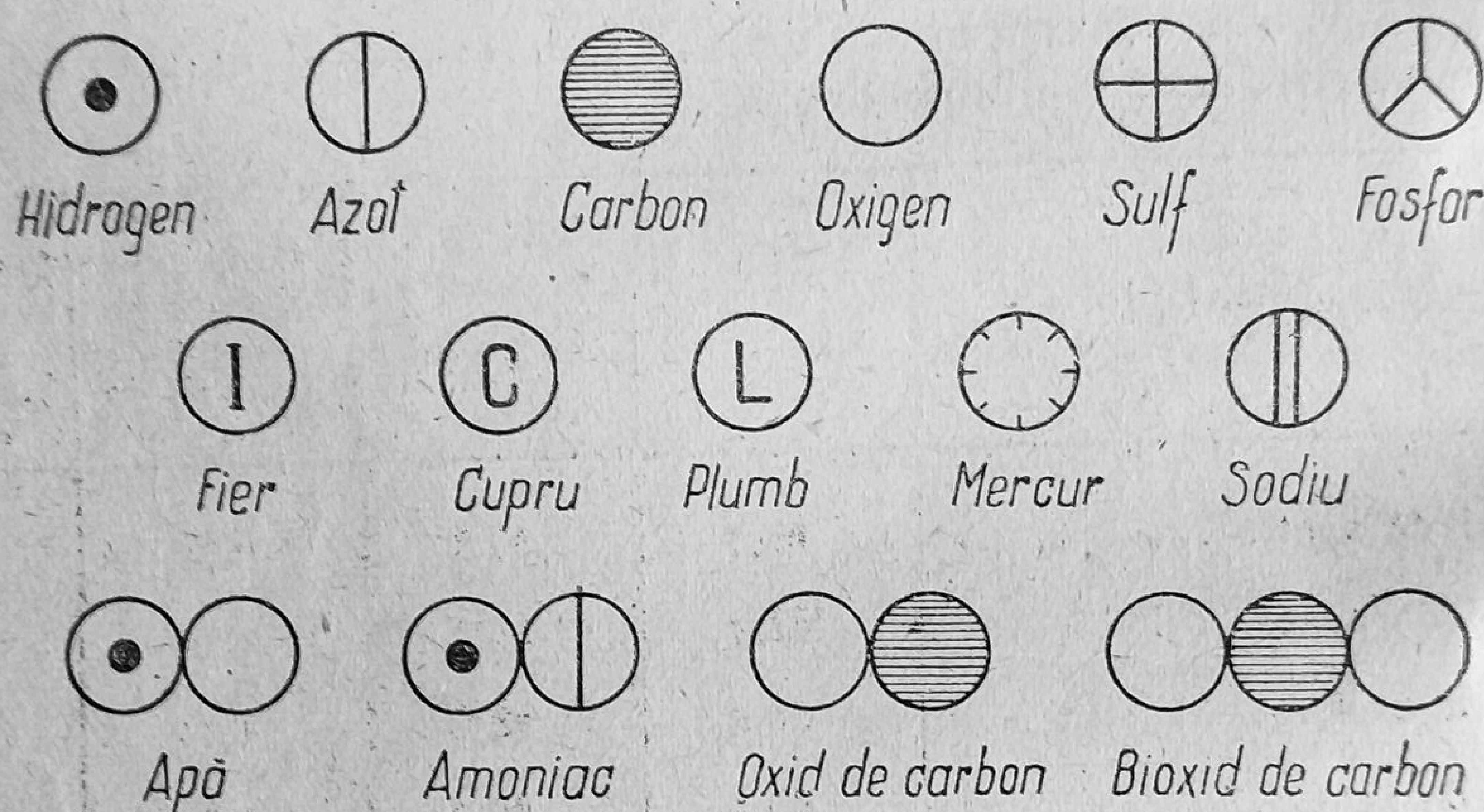


Fig. 7. — Simbolurile chimice ale lui Dalton.

Adoptarea generală a teoriei atomice, imediat următoare lucrării lui Dalton, a pus la ordinea zilei sarcina de a se interpreta proporţiile de greutate existente în reacţiile dintre elemente, pe baza acestei teorii. Evident că pentru aceasta trebuia înainte de toate găsite greutăţile diverşilor atomi, dacă nu absolute, dar cel puţin relative (aşa numitele *greutăţi atomice*). Pentru determinarea acestora nu este necesar a cântări fiecare atom în parte, ci luând drept unitate greutatea unuia dintre ei, putem exprima greutăţile celorlalţi în aceste unităţi convenţionale. Cel mai uşor dintre toate elementele cunoscute fiind hidrogenul, a fost firesc că s'a luat dela început ca unitate, greutatea atomului de hidrogen.

Când însă s'a trecut la stabilirea greutăţilor atomice ale altor elemente, s'au ivit de îndată dificultăţi. Intr'adevăr, se ştia că hidrogenul se combină cu oxigenul într'o proporţie de greutate: de 1 : 8. Dar pentru stabilirea greutăţii atomice a oxigenului, numai atât nu este suficient, căci este de asemenea nece-

sar să se ştie, câţi atomi de hidrogen şi câţi de oxigen sunt necesari pentru formarea unei molecule de apă. Dacă se admite că, în apă, un atom de hidrogen ar fi unit cu un atom de oxigen, atunci greutatea atomică a oxigenului ar deveni egală cu 8, iar dacă la un atom de hidrogen ar reveni 2 atomi de oxigen, greutatea atomică a acestuia ar fi egală cu 4 şi, din contră, dacă la 2 atomi de hidrogen revine un atom de oxigen atunci, greutatea acestuia este egală cu 16 şi aşa mai departe. Neavând posibilitatea ca să rezolve această problemă, Dalton a admis cea mai simplă ipoteză şi anume că apa constă dintr'un atom de oxigen, din care urma că greutatea atomică a oxigenului este egală cu 8. Cam în acelaşi timp (în anul 1813) au fost introduse de către Berzelius însemnările prescurtate ale elementelor chimice, reprezentate prin iniţialele lor latine. In concordanţă cu aceste denumiri şi cu propunerea lui Dalton, apa era atunci reprezentată prin formula HO.

In determinarea greutăţilor atomice ale elementelor, care aveau, după caracterul combinaţiilor dintre ele, chiar câţiva echivalenţi diferiţi (de exemplu cuprul), s'a ivit imediat o întrebare : care anume dintre aceşti echivalenţi trebue să fie considerat drept greutate atomică. Răspunsul la această chestiune putea fi dat atunci numai la întâmplare. La stabilirea formulelor substanţelor compuse, savanţii se loveau atât de absurdităţi cât şi de contradicţii numeroase. Toate acestea arătau că tratarea numai sub aspectul greutăţii a problemelor chimice, care a dat naştere teoriei atomice, nu putea totuşi să-i asigure o posibilitate pentru vreo desvoltare ulterioară.

Un nou impuls a fost dat acestei desvoltări prin lucrările lui Gay-Lussac, autorul cunoscutei legi a dilatării termice a gazelor (prin modificarea temperaturii cu un grad, volumul gazului variază cu 1/273 din valoarea lui la zero grade). Incepând din anul 1805, Gay Lussac s'a ocupat cu studierea raporturilor volumelor în timpul reacţiilor chimice dintre gaze şi în anul 1808 el a sintetizat rezultatele lucrărilor lui în ipoteza următoare, cunoscută sub denumirea de **legea volumelor**: *volumele gazelor intrate în reacţie se găsesc între ele cât şi cu volumele gazelor rezultate din reacţie, ca raporturi exprimate prin numere simple şi întregi.*

Această lege a atras atenţia unanimă. Se spera să se găsească în ea acea verigă care lipsea pentru echivalenţii lui Dalton şi cu ajutorul căreia să fie posibil de stabilit, fără ambiguitate, mărimile greutăţilor atomice. Berzelius, care se bucura în acel timp de o enormă autoritate între chimişti, cât şi cea mai mare parte a savanţilor, a acceptat cea mai simplă ipoteză şi anume că volume egale de gaze elemente conţin un număr egal de atomi. Din aceasta decurge clar că raportul greutăţilor atomice ale elementelor în stare gazoasă este egal cu cel al greutăţilor volumelor lor egale.

Dar această nouă considerare s'a lovit din primul moment de dificultăţi serioase. De exemplu : reacţia azotului cu oxigenul, care are loc la formarea oxidului de azot, ar fi trebuit să fie formulată în modul următor : $N+O=NO$. Dintr'un volum de azot şi unul de oxigen (adică în total din două volume) trebuia să rezulte un volum de oxid de azot. Totuşi la experienţele lui Gay-Lussac, volumul nu s'a schimbat prin această reacţie, adică din două volume se căpătau tot două volume. O asemenea divergenţă între experienţă şi teorie a avut loc şi într'o serie de alte reacţii.

Aceste dificultăţi a încercat să le înlăture savantul italian Avogadro în

anul 1811 prin renumita sa ipoteză; *toate gazele luate în volume egale (în condiții exterioare egale, de temperatură și presiune) conțin un număr egal de molecule.* Ipoteza lui Avogadro are valoare în primul rând prin aceea că ea a extins reprezentarea despre un număr egal de particule în volume egale și la orice gaze compuse. Din punct de vedere principial este un fapt și mai important, anume că această ipoteză introduce în chimie considerarea moleculelor ca fiind *cele mai mici particule ale unei substanțe capabile de o existență independentă.*

Avogadro a considerat că moleculele celor mai simple gaze sunt biatomice, adică ele constau din doi atomi. Din acest punct de vedere, reacția dintre azot și oxigen cu formarea oxidului de azot, a trebuit formulată astfel: $N_2+O_2=2NO$, adică din două volume au trebuit să rezulte două volume. In mod asemănător apoi s'au explicat ușor rezultatele altor experiențe ale lui Gay-Lussac.

Cu toate acestea, ipoteza lui Avogadro a fost primită de contemporanii săi cu multă răceală. Cauza principală a neacceptării ei s'a datorit punctului de vedere al lui Berzelius asupra naturii reacțiilor chimice, punct de vedere ce domina în timpul acela. Anticipând rezultatele câtorva cercetări moderne, Berzelius considera că la baza multor fenomene chimice stau fenomenele electrice. El își închipuia reacția combinării a două elemente ca o atracție reciprocă a unor atomi de sarcini contrare. Atomii metalelor, după Berzelius, aveau un surplus de sarcină pozitivă, atomii metaloizilor — o sarcină negativă. Este evident, că datorită acestei considerări nu s'a putut admite în niciun caz existența moleculelor, constând din doi atomi identici. Din această cauză, ipoteza lui Avogadro, justă în principiu pentru majoritatea compușilor anorganici, n'a putut fi acceptată înainte de prăbușirea teoriei lui Berzelius.

Această prăbușire a fost pregătită de chiar înșiși adepții teoriei lui Berzelius, care insistau pentru aplicarea ei în toate domeniile chimiei și în toate cazurile, ceea ce ducea adeseori la contradicții în practică. Teoria electrochimică a lui Berzelius a fost răsturnată mai ales din cauza desvoltării rapide a chimiei organice (chimia compușilor carbonului). Teoria electrochimică a lui Berzelius a fost complet părăsită în jurul anului 1840. Dar și ipoteza lui Avogadro era aproape uitată și recunoașterea ei totală a urmat abia în preajma anului 1860 (grație lucrărilor lui Cannizzaro). Astăzi această ipoteză trebue să fie considerată drept lege, deoarece ea a fost controlată și confirmată printr'un vast material experimental.

§ 4. **Greutățile moleculare.** Dacă volume egale de gaze, în aceleași condiții, conțin un număr egal de molecule, este evident că greutatea moleculei unui gaz se raportează la greutatea moleculei unui alt gaz, la fel ca greutatea unui volum dat din primul gaz, la un volum egal din al doilea gaz.

Deoarece hidrogenul este cel mai ușor gaz, el este cel mai lesne de întrebuințat ca unitate de comparație. Raportul dintre greutatea unui volum dat al unui gaz și greutatea unui volum egal de alt gaz se numește *densitatea* primului gaz în raport cu al doilea. Densitatea în raport cu hidrogenul se notează D_H. Din cele spuse mai sus reieșea că raportul dintre greutatea moleculară a gazului cercetat (M_x) și greutatea moleculară a hidrogenului (M_H) era egal cu densitatea gazului cercetat în raport cu hidrogenul:

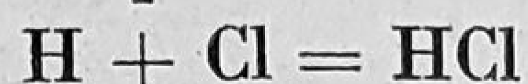
$$\frac{M_x}{M_H} = D_H, \text{ de unde } M_x = M_H \cdot D_H$$

Ra Insului

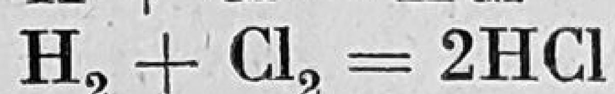
Rămânea de stabilit, dacă însăşi molecula hidrogenului era formată din-tr'un atom sau din câțiva, deoarece de acest fapt depindea alegerea unității respective atât pentru greutățile moleculare, cât și pentru cele atomice. Drept unitate era rațional să se adopte greutatea celei mai mici particule de hidrogen, a atomului lui, fiindcă în cazul contrariu greutatea atomică a hidrogenului (dacă molecula lui nu era monoatomică) ar fi fost mai mică decât o unitate.

Această problemă s'a rezolvat pe baza experiențelor lui Gay-Lussac, prin studierea volumelor gazelor ce intră în reacție. In timpul reacției, de exemplu a hidrogenului cu clorul, dintr'un volum de hidrogen și un volum de clor se formează două volume de acid clorhidric.

In funcție de atomicitatea moleculelor de hidrogen și clor, reacția dintre ele ar fi fost să fie reprezentată printr'una din relațiile următoare:



$$H + Cl = HCl$$



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$



$$H_3 + Cl_3 = 3HCl \text{ ș. a. m. d.}$$

S'a găsit, evident, că a doua relație corespundea rezultatelor experimentale In același fel însă, pe baza biatomicității moleculei de hidrogen, se puteau explica proporțiile sale de volum observate în timpul reacției lui cu oxigenul, azotul și altele.

Astfel, considerând greutatea atomului de hidrogen drept unitate, greutatea moleculei lui (M_H) trebuia să fie egală cu 2, iar formula pentru aflarea greutăților moleculare lua aspectul:

$$M_x = 2D_H$$

adică *greutatea moleculară a substanței în stare gazoasă este egală cu dublul densității ei de față de hidrogen*. Deci, în practică, pentru determinarea greutății moleculare este suficient a cunoaște greutatea unui volum oarecare al substanței cercetate sub formă gazoasă și greutatea unui aceluiași volum de hidrogen aflat în aceleași condiții.

Exemplu. Greutatea unui volum oarecare de clor în condițiunile experienței a fost de 1,5805 g, iar greutatea unui volum egal de hidrogen în aceleași condițiuni de experiență = 0,0449 g; să se găsească greutatea moleculară a clorului.

Densitatea clorului față de hidrogen va fi egală cu 1,5805 : 0,0449 = 35,2. Greutatea moleculară este egală cu dublul densității, adică 2 X 35,2 sau 70,4.

Astăzi, *unitatea de greutate pentru greutățile moleculare cât și atomice este luată 1/16 din greutatea atomică a oxigenului*, ceea ce este mai comod, întrucât pe baza ei, greutățile atomice ale celor mai multe elemente devin apropiate de numere întregi. Dar greutatea atomică a însuși hidrogenului devine în acest caz egală cu 1,008, iar greutatea lui moleculară cu 2,016. Din aceasta ar reieși că pentru căpătarea unor valori mai precise ale greutăților moleculare, calculul ar trebui efectuat după formula $M_x = 2{,}016\ D_H$ (ce dă pentru exemplul precedent greutatea moleculară a clorului, 70,9). Pentru rezolvarea majorității problemelor practice o astfel de precizare nu este însă necesară.

Exerciții: 1. Greutatea unui anumit volum de oxigen în condițiuni cunoscute este de 0,3572 g, greutatea unui același volum de hidrogen în aceleași condițiuni = 0,0225 g. Să se găsească greutatea moleculară a oxigenului.

2. Știind că greutatea moleculară a azotului este de 28, să se găsească de câte ori este mai greu azotul decât hidrogenul.

1. Pe baza legii lui Avogadro, a devenit posibilă stabilirea greutăţilor moleculare nu numai la gaze, ci la toate substanţele, lichide şi solide în condiţiunile obişnuite, dacă aceste substanţe pot fi transformate în stare de vapori, fără a se descompune. Practic, aceasta se efectuează de obiceiu în aparatul lui Victor Meyer (fig. 8). In vasul exterior *A* se toarnă un lichid oarecare cu un punct de fierbere mai ridicat decât cel al substanţei de cercetat. Prin încălzirea acestui lichid până la fierbere, se produce o temperatură ridicată în tot spaţiul vasului *A*. Cantitatea exact cântărită a substanţei de cercetat, se pune în balonaşul de sticlă cu pereţii subţiri *B*. Prin retragerea unei baghete de sticlă *K*, ce trece printr'un tub de cauciuc, balonaşul ne mai fiind susţinut de ea, cade în spaţiul încălzit *C* şi se sparge. Vaporii ce se formează din substanţa de cercetat, împing un volum egal de aer într'un tub gradat *G* umplut în prealabil cu apă. După cercetare, volumul aerului împins se aduce la condiţiile normale. Cunoscând acest volum şi cantitatea de substanţă cântărită, este uşor de calculat densitatea substanţei în stare de vapori, cât şi greutatea ei moleculară (în stare de vapori). Dacă vasul *C* nu este din sticlă, ci dintr'un metal greu fuzibil şi vasul exterior se înlocueşte printr'un mic cuptor electric, atunci, după metoda lui Victor Meyer, se poate lucra până la temperatura de 1500.

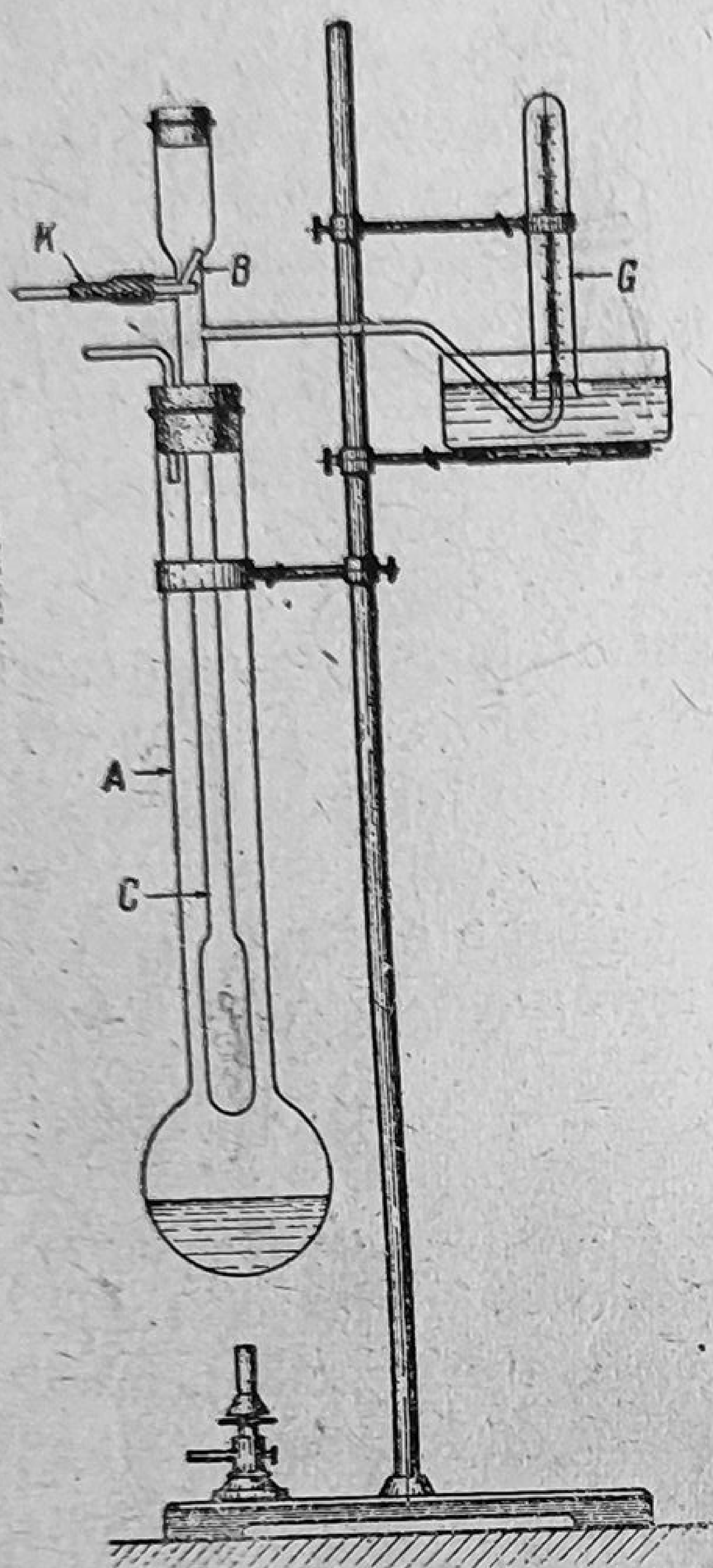


Fig. 8. — Aparatul lui Victor Meyer.

Din legea lui Avogadro decurge o consecinţă importantă, ce permite să se facă legătura dintre greutăţile diferitelor substanţe şi volumele pe care acestea le ocupă în stare gazoasă. In chimie se ia ca unitate de măsură, gramul. *Numărul de grame dintr'o substanţă, egal cu greutatea ei moleculară, se numeşte moleculă- gram* (prescurtat — mol g sau mol). De asemenea, numărul de grame, care este egal cu greutatea echivalentă, se numeşte *echivalent-gram* şi numărul de grame, care este egal cu greutatea atomică respectivă, se numeşte *atom-gram*. Este evident că mol g a unei substanţe este de tot atâtea ori mai mare decât mol g a unei alte substanţe, de câte ori molecula primei este mai grea decât molecula celei de a doua. Din aceasta decurge că *la cantităţi gram-moleculare (proporţionale) din toate substanţele, corespunde un număr egal de molecule*. Prin urmare, dacă substanţele date sunt în stare gazoasă şi se găsesc în aceleaşi condiţiuni de temperatură şi presiune, atunci cantităţile lor gram-moleculare trebue, după legea lui Avogardo, să ocupe volume egale.

Să calculăm volumul ocupat de molecula-gram a oricărui gaz în aşa numitele condiţiuni „ normale ” : zero grade Celsius şi 760 mm, presiune. Din experienţă se ştie, de exemplu, că greutatea unui litru de hidrogen este egală în aceste condiţiuni cu 0,0899 g, greutatea unui litru de oxigen cu 1,4289 g, greutatea unui litru de azot cu 1,2506 g, greutăţile moleculare corespunzătoare sunt egale cu 2,016 ; 32,00 ; 28,00. Impărţind greutatea moleculară prin greutatea unui litru, căpătăm în toate cazurile una şi aceeaşi cifră — **22,4**. In acest fel, *molecula-gram a oricărui gaz, ocupă în condiţiile normale un volum de* 22,4 l.

Este necesar să memorizăm această cifră, deoarece cunoscând-o, va fi uşor de calculat greutatea unui litru (şi prin urmare a oricărui alt volum) dintr'un gaz oarecare la condiţiile normale, ceea ce ne scuteşte de memorizarea unui număr mare de cifre.

Exemplu : Să calculăm greutatea a 200 cm³ de clor la condițiile normale. Greutatea moleculară a clorului este de 70,9. Greutatea unui litru este 70,9 : 22,4 = 3,165 g. Greutatea a 200 cm³ este 3,162 : 5 = 0,633 g.

Exerciții : 1. Cu cât este egală, la condițiuni normale, greutatea unui litru de fluor ($M = 38$)?
2. Cu cât este egală, la condițiuni normale, greutatea a 500 cm³ de oxid de carbon ($M = 28$)?

Calculațiile se pot generaliza și la condițiile de temperatură și de presiune ce se deosebesc de cele normale. In acest caz este cel mai indicat a se folosi ecuația lui Clapeyron, care reprezintă sintetizarea legilor lui Boyle și Gay-Lussac. Ecuația lui Clapeyron este :

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

unde P = presiunea gazului, V = volumul gazului, m = greutatea gazului, M = greutatea moleculară a gazului, R = constanta gazului, T = temperatura absolută (egală cu 273 + t în grade Celsius).

In calculele chimice se obișnuește a se exprima P în mm de coloană de mercur, V în cm³, m și M în grame. Deoarece pentru o moleculă-gram a oricărui gaz avem : $m = M$, iar la zero grade Celsius avem, 273⁰ pentru temperatura absolută, și cum la 760 mm presiune, gazul ocupă un volum de 22 400 cm³ obținem pentru valoarea numerică a constantei $\frac{760 \cdot 22\,400}{273} = 62\,360$. Astfel ecuația lui Clapeyron în forma ei numerică va avea aspectul $PV = 62\,360 \frac{m}{M} T$. Această ecuație permite calcularea oricăreia din variabilele cuprinse într'însa, dacă celelalte ne sunt cunoscute.

Exemplu. Care va fi greutatea hidrogenului cuprins într'un volum de 400 cm³ la presiunea de 700 mm și temperatura de 20⁰? Aci sunt cunoscute toate cantitățile în afară de m. Punându-le în ecuație se capătă :

$$700 \cdot 400 = 62\,360 \cdot \frac{m}{2{,}016} \cdot 293.$$

Făcând calculul găsim că $m = 0{,}0309$ g.

Calcule asemănătoare celui de mai sus nu ne dau rezultate precise, fiindcă în realitate gazele deviază oarecum dela legile „ideale" ale lui Boyle și Gay-Lussac. Insă în condiții care nu se deosebesc prea mult de cele normale, aceste devieri sunt atât de mici, încât aproape pentru toate scopurile practice, precizia calculului după ecuația lui Clapeyron este absolut suficientă.

§ 5. **Greutățile atomice**. Grație posibilităților deschise prin legea lui Avogadro pentru stabilirea greutăților moleculare, rezolvarea problemei atomice a căpătat o bază solidă. Intr'adevăr, greutățile atomice se deduceau câte odată direct din cele moleculare. Cunoscând, de exemplu, greutatea moleculară a clorului (70,9) și biatomicitatea moleculei acestuia (din proporțiile de volum la reacțiile gazelor) găsim imediat că greutatea atomică a clorului este de 35,45.

Intr'un caz mai general, problema se rezolvă pornind dela greutățile echivalente ale elementului și ale greutăților moleculare ale compușilor săi volatili (metoda lui Cannizzaro). De exemplu, pentru carbon erau cunoscuți doi echivalenți deosebiți : 3 și 6. Este evident că greutatea atomică a cărbunelui a trebuit să coincidă cu cifra cea mai mică a greutății lui echivalente, sau să fie un multiplu întreg al acesteia, adică să poată fi egalat cu 3, 6, 9, 12, 15, 18, și așa mai departe. Trebuia să se facă alegerea între aceste cifre. Criteriul pentru o astfel de alegere a fost dat de legea lui Avogadro.

Deoarece molecula unei oarecare combinații a carbonului nu putea cuprinde mai puțin de un atom de carbon, cea mai mică fracțiune a acestuia în greutate moleculară trebuia să corespundă greutății lui atomice. Trebuia prin urmare stabilită greutatea moleculară a diferitelor combinații ale carbonului și calculată după compoziția lor procentuală, în fiecare caz, partea de carbon, iar din toate cifrele căpătate să alegem pe cea mai mică.

Astfel de determinări dădeau numărul 12. De aceea greutatea atomică a carbonului ar fi trebuit să fie considerată drept egală cu 12. Ca exemple sunt redate mai jos calculele pentru metan, alcool și bioxid de carbon.

Proprietăți	Metan	Alcool	Eter	Bioxid de carbon
Greutatea moleculară	16	46	74	44
Conținutul procentual al carbonului	75,0	52,2	64,9	27,3
Greutatea atomică respectivă a carbonului se deduce din totalul greutăților moleculare .	12	24	48	12

1. Intr'un număr de cazuri, la care pentru unul din elemente nu erau cunoscuți compușii volatili ai acestuia, drumul deschis prin legea lui Avogadro pentru stabilirea greutății atomice a elementului nu a putut fi folosit. Aci de un mare folos pentru chimiști a fost regula lui Dulong și Petit (din anul 1819). Această regulă se formulează în felul următor : produsul greutății atomice a unui element aflat în stare solidă prin căldura lui specifică (adică numărul de calorii mici, necesare pentru ridicarea temperaturii unui gram din el cu un grad) este aproximativ constant. Valoarea medie a unei astfel de *călduri specifice atomice* este de : 6,2.

Aplicarea acestei legi pentru stabilirea greutăților atomice, a început în jurul anului 1850 (Cannizzaro) și a fost efectuată în modul următor. De exemplu pentru cupru erau cunoscute două greutăți echivalente diferite, 31,8 și 63,6. Greutatea atomică a cuprului trebuia să fie egală cu greutatea echivalentă cea mai mică, sau cu un oarecare multiplu întreg al acesteia, adică putea fi 31,8 sau 63,6 sau 95,4 etc. Din experiență era cunoscută căldura specifică a cuprului : la temperatura obișnuită ea este egală cu 0,093. Impărțind valoarea medie a căldurii specifice atomice la căldura specifică a cuprului, obținem 6,2 : 0,093 = 67, ceea ce se apropie mult de valoarea a doua, arătată mai sus.

După lucrările lui Cannizzaro s'a făcut stabilirea greutăților atomice unanim recunoscute. Aceasta a fost un enorm pas înainte pe drumul desvoltării chimiei. S'a creat astfel posibilitatea de a se organiza această știință și de a se sistematiza enorma cantitate de cunoștințe referitoare la proprietățile ele-

mentelor adunate până în acel timp. O încercare de această natură a fost întreprinsă de Mendeleev prin anul 1870 și a fost încununată de un mare succes.

Mendeleev pornea dela ipoteza că esențiala proprietate a atomului este masa lui, care trebue din această cauză să servească drept bază pentru o sistematizare chimică a elementelor. Dispunându-le în ordinea creșterii greutăţii lor atomice, Mendeleev a descoperit *periodicitatea* schimbării proprietăților lor chimice; s'a arătat că fiecare element dintr'o anumită coloană își găsea după un oarecare număr de alte elemente un element analog. Plasând elemente, apropiate prin proprietățile lor, unul sub altul, Mendeleev a căpătat acel sistem periodic, care în forma lui actuală este redat de tabela din pag. 28-29. In această tabelă sunt arătate numerele tuturor elementelor care formează scoarța pământească după ordinea lor (numere atomice), după simbolurile lor chimice, după greutăţile lor atomice actuale (puţin rotunjite) și după denumirile lor.

Dacă prelucrarea metodelor de stabilire a greutăţilor atomice a creat posibilitatea stabilirii sistemului periodic al elementelor, acesta din urmă, la rândul său, a dat chimiștilor o metodă nouă de aflare a greutăţilor atomice. Primul care a aplicat această metodă a fost Mendeleev însuși. El a stabilit și a corectat cu ajutorul acestui sistem, greutățile atomice a câtorva elemente.

Ca exemplu să examinăm elementul *indiu*. Pentru acest element, în timpul lui Mendeleev, era cunoscută numai greutatea echivalentă egală (rotunjit) cu 38,3. Greutatea lui atomică prin urmare, putea fi 38,3; 76,6; 114,9; 153,2; etc. Compușii volatili ai indiului nu erau cunoscuți. Mendeleev a raționat cam în felul următor: dacă se admite că greutatea atomică a indiului este de 38,3, atunci el trebue să fie plasat în sistemul periodic, după clor, adică în locul potasiului (No. 19; elementele grupei zero nu erau cunoscute în acel timp). Indiul însă, prin caracteristicele lui, nu seamănă deloc cu celelalte elemente care stau în aceeași coloană verticală, prin urmare această presupunere cade. Dacă se admite o greutate atomică de 76,6 (cum se socotea în acel timp), atunci indiul cade în locul seleniului (No. 34). Insă la fel ca în primul caz, indiul nu seamănă deloc cu celelalte elemente din această coloană verticală. Dacă se admite ca posibilă următoarea greutate atomică, 114,9, atunci indiul se plasează la locul No. 49, adică se găsește în aceeași coloană cu aluminiul (No. 31 — galiul nu era cunoscut atunci), cu care el seamănă foarte mult prin proprietăţile sale. Deci, greutatea atomică a indiului trebue să fie tocmai 114,9. Experiența a confirmat întocmai greutatea atomică a indiului ca și toate celelalte greutăți atomice indicate de Mendeleev.

Grație sistemului periodic, stabilirea greutăţii atomice a unui element nou este redusă actualmente la o cât mai precisă definire a echivalentului respectiv.

Dacă se compară valoarea greutăţilor lor atomice cu cele echivalente, pentru diferite elemente, reiese că în unele cazuri greutatea atomică este egală cu cea echivalentă, în alte cazuri aceasta corespunde la două greutăţi echivalente, sau la trei, etc. Numărul care indică de câte ori greutățile echivalente se cuprind în cea atomică, adică câtul rezultat din împărţirea greutăţii atomice prin cea echivalentă, se numește **valența** elementului examinat. Astfel hidrogenul are greutatea atomică egală cu cea echivalentă, deci hidrogenul este un element monovalent; greutatea atomică a oxigenului este egală cu 16 și greutatea lui echivalentă este egală cu 8, deci oxigenul este un element

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR D. I. MENDELEEV



D. I MENDELEEV
(1834—1907)

Perioadele	Grupele elementelor								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	VIII
1							1 Hidrogen **H** 1,0	2 Heliu **He** 4,0	
2	3 Litiu **Li** 6,9	4 Beriliu **Be** 9,0	5 Bor **B** 10,8	6 Carbon **C** 12,0	7 Azot **N** 14,0	8 Oxigen **O** 16,0	9 Fluor **F** 19,0	10 Neon **Ne** 20,2	
3	11 Natriu **Na** 23,0	12 Magneziu **Mg** 24,3	13 Aluminiu **Al** 27,0	14 Siliciu **Si** 28,1	15 Fosfor **P** 31,0	16 Sulf **S** 32,1	17 Clor **Cl** 35,5	18 Argon **Ar** 39,9	
4	19 Potasiu **K** 39,1	20 Calciu **Ca** 40,1	21 Scandiu **Sc** 45,1	22 Titan **Ti** 47,9	23 Vanadiu **V** 51,0	24 Crom **Cr** 52,0	25 Mangan **Mn** 54,9		26 Fier **Fe** 55,9; 27 Cobalt **Co** 58,9; 28 Nichel **Ni** 58,7
	29 Cupru **Cu** 63,5	30 Zinc **Zn** 65,4	31 Galiu **Ga** 69,7	32 Germaniu **Ge** 72,6	33 Arsen **As** 74,9	34 Seleniu **Se** 79,0	35 Brom **Br** 79,9	36 Cripton **Kr** 83,7	

Perioada										
5	37 Rubidiu **Rb** 85,5	38 Stronţiu **Sr** 87,6	39 Ytriu Y 88,9	40 Zirconiu **Zr** 91,2	41 Niobiu **Nb** 92,9	42 Molibden **Mo** 96,0	43	44 Ruteniu **Ru** 101,7	45 Rhodiu **Rh** 102,9	46 Paladiu **Pd** 106,7
	47 Argint **Ag** 107,9	48 Cadmiu **Cd** 112,4	49 Indiu **In** 114,8	50 Staniu **Sn** 118,7	51 Stibiu **Sb** 121,8	52 Telur **Te** 127,6	53 Iod **J** 126,9	54 Xenon **Xe** 131,3		
6	55 Cesiu **Cs** 132,9	56 Bariu **Ba** 137,4	57—71 Lantan **La** 138,9 Lantanide	72 Hafniu **Hf** 178,6	73 Tantal **Ta** 180,9	74 Wolfram **W** 183,9	75 Reniu **Re** 186,3	76 Osmiu **Os** 190,2	77 Iridiu **Ir** 193,1	78 Platină **Pt** 195,2
	79 Aur **Au** 197,2	80 Mercur **Hg** 200,6	81 Taliu **Tl** 204,4	82 Plumb **Pb** 207,2	83 Bismut **Bi** 209,0	84 Poloniu **Po** 210	85	86 Radon **Rn** 222		
7	87	88 Radiu **Ra** 226,0	89 Actiniu **Ac** 227	90 Toriu **Th** 232,1	91 Protactiniu **Pa** 231	92 Uraniu **U** 238,1				

Lantanide

58 Ceriu **Ce** 140,1	59 Praseodim **Pr** 140,9	60 Neodim **Nd** 144,3	61	62 Samariu **Sm** 150,4	63 Europiu **Eu** 152,0	64 Gadoliniu **Gd** 156,9	65 Terbiu **Tb** 159,2	66 Disprosiu **Dy** 162,5	67 Holmiu **Ho** 164,9	68 Erbiu **Er** 167,2	69 Tulim **Tu** 169,4	70 Yterbiu **Yb** 173,0	71 Casiopiu **Cp** 175,0

bivalent, etc. Elementul care are două sau mai multe greutăți echivalente diferite (de exemplu cuprul) are evident o *valență variabilă* și, în funcție de împrejurări, va manifesta una sau alta din valențe.

Sensul fizic al noțiunii de „ valență ” se deduce în felul următor : dacă un anumit element, de exemplu oxigenul, conține în greutatea sa atomică două greutăți echivalente, aceasta înseamnă că greutatea lui atomică, în compușii lui, este legată de două greutăți atomice a unui oarecare element monovalent. Cu alte cuvinte, aceasta înseamnă că un atom de oxigen este capabil de a se uni cu doi atomi dintr'un oarecare element monovalent (de exemplu de hidrogen) Deci, *valența este cifra care indică cu câți atomi de hidrogen (sau de alt element monovalent) poate să se unească un atom dat sau câți atomi din acest fel pot să înlocuiască atomul respectiv.*

Noțiunea de valență a elementelor a fost pentru prima oară amintită de Frankland în anul 1853. Ea fost răspândită însă numai odată cu stabilirea greutăților atomice uzuale. Această noțiune a pus temeliile acelei teorii a structurii combinațiilor chimice, care ne călăuzește și în timpurile noastre.

§ 6. **Formulele și ecuațiile chimice**. Numai cu greu am putea să ne închipuim acum acea încurcătură în notațiile chimice, ce domnea în epoca care a precedat recunoașterea ipotezei lui Avogadro. Intrucât atunci nu existau niciun fel de greutăți atomice unanim recunoscute, fiecare chimist se călăuzea în această problemă după considerațiuni ce i se păreau a fi cele mai juste. Aceste considerațiuni se schimbau des, ca rezultat al diferitelor experiențe. Aceasta schimba imediat și formele de exprimare a compoziției combinațiilor chimice — formulele chimice. Nici chiar pentru apă nu a existat pe atunci o notație unanim acceptată. Divergențele în cazul substanțelor mai complexe luau asemenea proporții, încât deseori chimiștilor le era greu să se înțeleagă între ei.

Toate aceste dificultăți au căzut odată cu admiterea greutăților atomice uzuale. Chimiștii au găsit, în sfârșit, un limbaj comun. Intr'adevăr, stabilirea formulei celei mai simple a unui compus oarecare, nu mai reprezenta nicio greutate; trebuia numai cunoscută compoziția lui procentuală (ce se putea găsi cu ajutorul analizei chimice) cât și greutățile atomice ale elementelor componente.

Exemplul 1. Combinația carbonului cu clorul are următoarea compoziție procentuală : 7,8% C, 92,2% Cl. Greutățile atomice corespunzătoare sunt egale cu 12,0 și 35,5. Raționăm în felul următor : dacă greutățile carbonului și clorului ar fi fost egale, atunci compoziția procentuală ar fi exprimat direct proporțiile între numărul atomilor din moleculă. Noi știm totuși că aceasta nu este cazul. Pentru a găsi proporția căutată, trebue să se țină seama de mărimea greutăților atomice. Este evident că, cu cât greutatea atomică a elementului este mai mare, cu atât mai mic va fi numărul relativ al atomilor din moleculă pentru o anumită compoziție procentuală a compusului. De aceea, pentru găsirea numerelor ce caracterizează conținutul numeric respectiv de atomi al fiecăruia din elementele dintr'o moleculă a corpului compus, trebue să împărțim numărul procentual la greutățile atomice corespunzătoare. Efectuând o astfel de împărțire, găsim pentru carbon factorul 0,65 și pentru clor 2,60. Aceste valori conțin deja în ele numărul respectiv de atomi din moleculă. Dar aceste valori

sunt fracţiuni zecimale, pe când în moleculă se află numai un număr întreg de atomi. Spre a obţine numere întregi, împărţim ambii factori la cel mai mic dintre ei. Cifrele căpătate (înmulţitori atomici) : 1 şi 4, ne dau direct numărul atomilor fiecărui element în formula cea mai simplă a compusului examinat. Cea din urmă va fi prin urmare CCl_4. Toate aceste calculaţii pot fi expuse comod sub următoarea formă :

Elementele care intră în compoziţie	Conţinutul procentual	Greutatea atomică	Factorul atomic	Inmulţitorul atomic cel mai simplu
C	7,8	12,0	0,65	1
Cl	92,2	35,5	2,60	4

Exemplul 2. Să găsim cele mai simple formule ale combinaţiei cuprului cu oxigenul. Calculaţiile le expunem în forma arătată mai sus.

Elementele care intră în compoziţie	Conţinutul procentual	Greutatea atomică	Factorul atomic	Inmulţitorul atomic cel mai simplu
1. Cu	88,8	63,6	1,4	2
O	11,2	16,0	0,7	1
2. Cu	79,9	63,6	1,25	1
O	20,1	16,0	1,25	1

Prin urmare formulele corespunzătoare cele mai simple vor fi Cu_2O şi CuO.

Exemplul 3. Să găsim formula cea mai simplă a glicerinei :

Elemente care intră în compoziţie	Conţinutul procentual	Greutatea atomică	Factorul atomic	Inmulţitorul atomic cel mai simplu
C	39,14	12,0	3,26	1
H	8,70	1,0	8,70	2,67
O	52,16	16,0	3,26	1

Ar reieşi de aci că molecula de glicerină trebue să conţină 2,67 atomi de hidrogen. Aceasta este desigur imposibil. Rezultatul calculării ne arată că mo-

lecula de glicerină conţine în realitate nu numai câte un singur atom de carbon şi de oxigen, dar un oarecare număr mai mare din aceştia şi corespunzător un număr mai mare de atomi de hidrogen. Având în vedere că împărţiri ale înmulţitorilor atomici nu pot avea loc, încercăm înmulţirea lor cu 2, 3 şi aşa mai departe, astfel încât aducem înmulţitorul atomic al hidrogenului la un număr întreg. Inmulţind cu 2 căpătăm 2; 5,34 şi 2. Inmulţitorul hidrogenului diferă din nou cu mult de un număr întreg. Inmulţind cu 3, căpătăm 3; 8,01 şi 3. Astfel formula cea mai simplă a glicerinei va fi $C_3H_8O_3$.

Exemplul 4. Să găsim formula cea mai simplă a etanului.

Elemente ce intră în compoziţie	Conţinutul procentual	Greutatea atomică	Factorul atomic	Inmulţitorul atomic cel mai simplu
C	80,0	12,0	6,67	1
H	20,0	1,0	20,0	3

Calculuţia conduce astfel la formula CH_3.

Având cele mai simple formule ale substanţelor, noi putem să calculăm după ele greutăţile moleculare (egale cu sumele greutăţilor atomilor ce intră în moleculă) şi să comparăm cifrele căpătate cu cele găsite prin experienţă.

Greutatea moleculară	Tetraclorură de carbo	Prototoxid de cupru	Oxid de cupru	Glicerină	Etan
După formula cea mai simplă	153,8	143,2	79,6	92,0	15,0
Din experienţă	154	Metodele de stabilire nu sunt cunoscute		92	30

După cum se vede din cifrele tabelei, determinarea greutăţii moleculare confirmă formulele tetraclorurei de carbon şi ale glicerinei, pentru etan este justă însă formula dublată, adică C_2H_6. Prin urmare, formulele cele mai simple arată numai atunci o compoziţie atomică a combinaţiei examinate, când sunt confirmate prin stabilirea greutăţii moleculare a acesteia. Cu alte cuvinte, pentru stabilirea formulei adevărate a combinaţiei, în afara compoziţiei procentuale a acesteia şi a greutăţilor atomice respective, trebue cunoscută şi greutatea moleculară a combinaţiei, aflată cu ajutorul experienţei.

Cu toate că actualmente sunt cunoscute câteva metode diferite pentru stabilirea greutăţilor moleculare, totuşi există o serie întreagă de substanţe (ca exemple pot să servească ambii oxizi de cupru), pentru care niciuna din aceste metode nu este aplicabilă. In toate aceste cazuri noi suntem constrânşi să ne

mulțumim cu formulele cele mai simple, considerându-le în mod convențional drept cele adevărate.

Exercițiu: 1. Să se găsească cea mai simplă formulă a combinației, care conține 1,6% H, 22,2% N și 76,2% O.

2. Să se găsească cea mai simplă formulă a combinației care conține 29,1% Na, 40,5% S și 30,4% O.

3. Să se găsească formula glucozei (zahăr din struguri), știind că ea este compusă din 40,0% C, 6,7% H, 53,3% O și că greutatea ei moleculară este egală cu 180.

Având formula unei combinații oarecare, este ușor de calculat compoziția ei procentuală. Pentru aceasta, prin totalizarea greutăților atomice, găsim greutatea moleculară a combinației și după aceea stabilim conținutul procentual al fiecărei părți componente din combinație după obișnuitele reguli ale aritmeticii.

Ne lovim foarte des în practică de necesitatea de a calcula procentajul unei combinații după formulă. Se întâmplă foarte des că trebue calculat conținutul procentual numai al unei singure părți din combinație, care în condițiile date prezintă o importanță mai mare.

Exemplu. Să se calculeze conținutul procentual al H_2SO_4. Greutatea moleculară a acidului sulfuric va fi egală cu:

$$2 \cdot 1{,}0 + 32{,}1 + 4 \cdot 16{,}0 = 98{,}1.$$

De aci:

$$\%\,H = \frac{2{,}0 \cdot 100}{98{,}1} = 2{,}04 \quad \%\,S = \frac{32{,}1 \cdot 100}{98{,}1} = 32{,}70 \quad \%\,O = \frac{64{,}0 \cdot 100}{98{,}1} = 65{,}2$$

Exerciții: 1. Să se stabilească conținutul procentual al sodei caustice (NaOH).

2. Valoarea combinațiilor de argint este aproximativ proporțională cu conținutul în argint. Care din sărurile acestui element va fi mai scumpă: nitratul de argint ($AgNO_3$) sau sulfatul de argint (Ag_2SO_4)?

Aflarea formulei chimice a unei combinații poate fi deseori mult simplificată, dacă este cunoscută valența elementelor componente. Să examinăm pentru un început cel mai simplu caz de combinație, formată de atomii numai a două elemente diferite, de exemplu, din aluminiu și oxigen. Aluminiul este trivalent, iar oxigenul este bivalent. Din însăși noțiunea de valență decurge că atomii care intră într'o combinație chimică nu pot să aibă valențe libere. Prin urmare numărul lor total pentru aluminiu trebue să fie egal cu numărul total pentru oxigen. Cea mai mică cifră, care se împarte fără rest la 3 și la 2 (cel mai mic multiplu comun) este 6. Aceasta înseamnă că numărul comun de valențe, atât de aluminiu cât și de oxigen, trebue să fie egal cu 6. Dar fiecare atom de aluminiu este trivalent, pentru a obține șase valențe sunt deci necesari doi atomi de aluminiu. Astfel, cea mai simplă formulă a combinației aluminiului cu oxigenul va fi Al_2O_3.

Nu toate combinațiile posibile din punctul de vedere al valenței există în realitate. Posibilitatea formării lor depinde în primul rând de proprietățile chimice ale elementelor și apoi și de condițiunile exterioare. Din această cauză, de

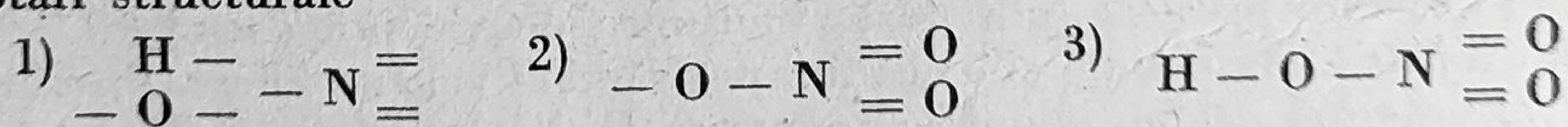
exemplu, combinaţia Al_2O_3 dedusă mai sus, există în realitate, în timp ce combinaţia MgH_2, care putea fi dedusă în acelaşi fel, nu există, deoarece magneziul nu se combină cu hidrogenul. De aci rezultă, că alcătuirea formulelor după valenţă are un sens numai atunci când proprietăţile elementelor permit existenţa combinaţiei respective.

> *Exerciţii* : 1. Să se stabilească formula combinaţiei sodiului cu oxigenul, ştiind că sodiul este monovalent.
> 2. Să se stabilească formula combinaţiei bismutului cu sulful, ştiind că în această combinaţie bismutul este trivalent şi sulful bivalent.
> 3. A se stabili formula anhidridei cloroase (combinaţia clorului cu oxigen), cunoscând că în această combinaţie clorul este heptavalent.

In cazuri mai complicate, când combinația conține trei sau mai multe elemente diferite, pentru stabilirea unei formule după valență sunt necesare și alte date suplementare. De exemplu pentru stabilirea formulei acidului azotic care constă din H, O și N, în afară de pentavalența azotului, în această combinație (valența hidrogenului și a oxigenului corespunde aproape în toate combinațiile lor respectiv cu 1 și 2) este nevoie de anumite indicații, întrucât în lipsa acestora problema rămâne nedeterminată și permite un șir de rezultate diferite. Din proprietățile chimice ale acidului azotic, ştiind că el conține numai un atom de hidrogen și un atom de azot și că acești atomi nu sunt legați direct între ei, se poate ajunge la o formulă complet determinată.

Pentru aceasta luăm drept bază elementul cel mai multivalent (în cazul dat azotul) și raționăm în felul următor : dacă atomul pentavalent al azotului nu este direct legat cu hidrogenul, atunci el trebue să fie legat cu toate valențele lui de oxigen. Deoarece oxigenul este bivalent, la atomul de azot pot fi asociați doi atomi de oxigen în întregime și la al treilea numai o legătură. La acest al treilea atom de oxigen se păstrează astfel o valență liberă. In același timp, molecula acidului azotic trebue să conțină un atom de hidrogen. El se asociază evident la oxigenul încă nesaturat. Astfel nu rămân valențe libere și formula acidului azotic va fi HNO_3.

Raționamentul devine mult mai concret, atunci când se întrebuințează așa numitele *formule structurale*, în care legăturile directe dintre atomi sunt notate prin liniuțe și în acest caz, o liniuță corespunde la o unitate de valență a fiecărui din atomii pe care îi leagă. Stadiile consecutive ale construcției formulei acidului azotic amintită mai sus, pot fi reprezentate prin următorul rând de notări structurale



Ultima formulă exprimă structura moleculei de acid azotic.

Este evident că formulele structurale dau o idee mult mai completă asupra substanței examinate decât cele obişnuite, deoarece aceste formule nu arată numai numărul atomilor fiecărui element din moleculă, ci și felul în care aceştia sunt legați unul cu altul. In legătură cu aceasta, simpla lor stabilire cere deseori multe cercetări. Faptul că mulți savanţi se ocupă cu cercetări de acest fel se explică prin rolul enorm al formulelor structurale în chimie — în deosebi în chimia organică, care este în întregime construită pe baza lor. Formulele mai simple ale chimiei anorganice nu se scriu, de obiceiu, în formă struc-

turală, dar această formă este subînțeleasă. De exemplu, acidul azotic este notat cu HNO_3(și nu NHO_3 sau NO_3H) pentru a sublinia situația centrală a atomului de azot în moleculă.

Exerciții : 1. Să se stabilească formula structurală a sulfurii de bismut.
2. Să se stabilească formula structurală a anhidridei clorice.
3. Să se stabilească formula structurală a acidului fosforic (H_3PO_4), știind că fosforul în această combinație este pentavalent, că hidrogenul nu este direct legat cu el și că atomii de oxigen, de asemenea, nu sunt legați între ei.

Deseori trebue rezolvată și problema inversă, adică de a se găsi valența elementelor după formula deja existentă.

Dacă formula este dată în formă structurală, atunci valența tuturor elementelor reiese imediat. La formulele obișnuite, în cazul substanțelor ce constau numai din două elemente, este de regulă suficient să se știe valența unui element pentru a putea găsi valența celui de al doilea.

Exemplu : Formula dată este P_2O_5. Să se găsească valența fosforului în această combinație. In moleculă sunt 5 atomi de oxigen, prin urmare oxigenul are în total 10 valențe. Acestora trebue să le corespundă cele 10 valențe ale fosforului. Dar în moleculă sunt doi atomi de fosfor, aceasta înseamnă că la fiecare atom revin cinci valențe. Deci fosforul este în această combinație pentavalent.

Exerciții : 1. Să se găsească valența arsenului în combinația As_2S_3, știind că sulful este aici bivalent.
2. Să se găsească valența manganului Mn_2O_7.

La substanțele compuse din trei sau mai multe elemente, lucrul se complică. In acest caz, pentru stabilirea valenței unuia din aceste elemente, este necesar a se cunoaște valența tuturor celorlalte elemente și, în afară de acestea, a avea încă câteva cunoștințe suplimentare asupra structurii moleculei.

Exemplu : Să se stabilească valența sulfului în acidul sulfuric (H_2SO_4). Noi știm că hidrogenul este monovalent și oxigenul bivalent (și că atomii oxigenului nu sunt legați între ei). Dar aceasta nu este de ajuns, pentru că, după raționamentul nostru, problema poate fi rezolvată în două feluri : 1) La 4 atomi de oxigen corespund 8 valențe ; la 2 atomi de hidrogen corespund 2 valențe ; în total avem deci 10 valențe care trebue să fie egale cu valențele sulfului. Prin urmare sulful are 10 valențe.

2) 4 atomi ai oxigenului dau 8 valențe, dar două din ele se cheltuiesc pe hidrogen, deci pentru sulf revin șase și acesta este prin urmare hexavalent. Dacă mai știm însă că în acidul sulfuric hidrogenul nu se leagă direct cu sulful, atunci devine posibilă numai a doua rezolvare și astfel sulful în acidul sulfuric este hexavalent.

Exerciții : 1. Să se găsească valența fosforului în $POCl_3$, știind că în această combinație clorul este monovalent și nu este direct legat cu oxigenul.
2. Să se găsească valența clorului în $HClO_4$, știind că hidrogenul nu este legat de clor, iar atomii de oxigen nu sunt legați direct.

Noțiunea de valență se poate extinde și asupra unui grup întreg de atomi, ce intră în compoziția moleculei. Astfel, în acidul azotic, grupul NO_3 este unit

cu un atom de hidrogen şi, prin urmare, acest grup este monovalent. In acidul sulfuric, grupul SO_4 este unit cu doi atomi de hidrogen, deci este bivalent ş. a. m. d. Dacă ne închipuim un astfel de grup fără hidrogen, acest grup va avea evident valenţe libere (în exemplele noastre — respectiv — una sau două) şi de aceea nu va fi capabil de o existenţă stabilă şi independentă. Asemenea grupuri de atomi care au valenţe libere se numesc *radicali* (radicalii acizilor, de exemplu NO_3 şi SO_4, iar radicalul OH provenit din apă se numeşte *hidroxil*). Noţiunea de radicali simplifică simţitor stabilirea formulelor după valenţe, fiindcă la multe reacţii chimice radicalii trec fără schimbare dela un element la altul.

Exemplu. In timpul reacţiei dintre aluminiu şi acidul sulfuric se degajă hidrogenul şi se formează sulfatul de aluminiu. Prin urmare, în urma reacţiei aluminiul se leagă cu radicalul SO_4. Se scrie formula sulfatului de aluminiu, ştiind că aluminiul este trivalent, iar radicalul acid, SO_4, bivalent. Cel mai mic multiplu comun între 2 şi 3 este 6, deci în moleculă vor intra doi atomi de aluminiu şi trei radicali acizi SO_4 şi formula va fi $Al_4(SO_4)_3$. Dacă o astfel de formulă este cunoscută, atunci ştiind valenţa radicalului ce intră în compoziţie, se poate stabili valenţa metalului şi invers.

Exerciţii: 1. Care este valenţa staniului în combinaţia $Sn(SO_4)_2$?

2. Să se găsească valenţa calciului, ştiind că formula fosfatului de calciu este $Ca_3(PO_4)_2$ şi formula acidului fosforic H_3PO_4.

3. Cunoscând din exerciţiul precedent valenţa calciului, să se indice care trebue să fie formula acidului carbonic, dacă formula sării lui de calciu este $CaCO_3$.

Cunoscând modul de a determina formulele chimice ale substanţelor, se poate trece la problema următoare, a stabilirii ecuaţiilor chimice. Dacă primele permit o notaţie prescurtată (aşa numită stenografică) a substanţelor, atunci cele de al doilea sunt notaţii de aceeaşi natură ale reacţiilor chimice.

Ecuaţia chimică reprezintă o ecuaţie, care în partea stângă conţine formulele tuturor substanţelor care intră în reacţie, iar în dreapta aceea a tuturor substanţelor rezultate din reacţie. In faţa fiecărei formule se pune un *coeficient*, care arată câte molecule din substanţa dată intră în reacţie sau rezultă din aceasta. Dacă coeficientul este egal cu unitatea, atunci el nu se mai scrie. Drept exemplu sunt redate mai jos toate stadiile de stabilire a ecuaţiei reacţiei dintre oxidul de aluminiu şi acidul sulfuric.

Pentru formarea unei ecuaţii chimice este necesar:

1. De scris în partea stângă a ecuaţiei formulele tuturor substanţelor care intră în reacţie, legându-le cu semnele plus:



$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow \qquad (I)$$

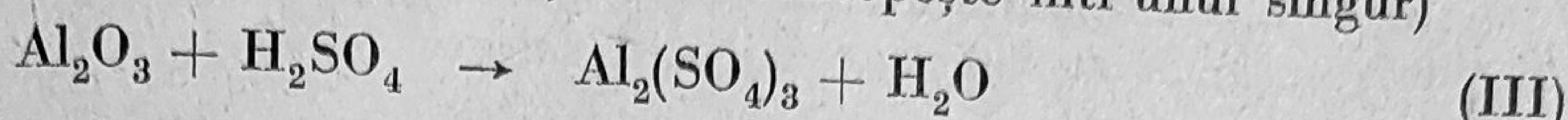
2. De notat în prealabil (deocamdată neţinând seamă de valenţe) compoziţia substanţelor rezultate din reacţie, legând aceste formule preliminare prin plusuri. Este posibil de notat compoziţia produselor rezultate, fie prin cercetarea şi observarea mersului reacţiei, fie cunoscând proprietăţile chimice ale substanţelor ce reacţionează şi ale elementelor din care sunt compuse.



$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al \mid SO_4 + H \mid O \qquad (II)$$

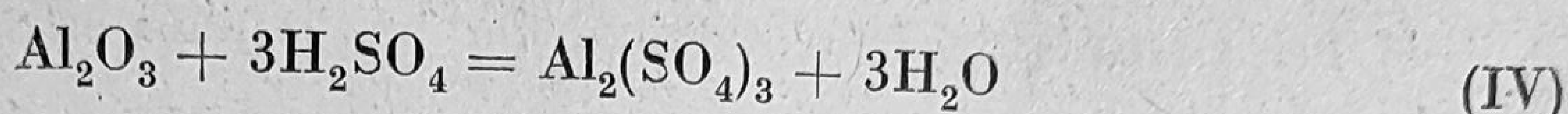
3. De a controla toate formulele notate în prealabil, după valenţa elementelor sau a radicalilor componenţi şi de a le corecta în mod adecvat (dacă

formulele substanțelor rezultate se stabilesc printr'o analiză chimică directă a produselor reacției, atunci stadiul 2 și 3 se contopește într'unul singur)



$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O \quad \text{(III)}$$

4. De a controla numărul atomilor fiecărui element (sau numărul radicalilor) în ambele părți ale ecuației, egalizându-le, punând înaintea formulelor coeficienții respectivi. Controlul numărului de atomi trebue să înceapă de regulă cu elementul (sau radicalul) care intră în reacție cu coeficienții atomici cei mai mici și să se termine cu elementul ce intră cu coeficienții cei mai mari (de cele mai multe ori oxigenul) :



$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad \text{(IV)}$$

Se înțelege dela sine că nu este deloc necesară transcrierea fiecărei ecuații de patru ori, ceea ce s'a făcut în exemplul de față, unde scopul a fost exclusiv demonstrativ. Desfacerea procesului de stabilire a ecuației în stadiile arătate mai sus are scopul de a ne obișnui cu un anumit raționament, care servește să se evite, pe cât posibil, greșelile la notarea chimică a reacțiilor mai complicate.

Exerciții : 1. Să se scrie ecuația reacțiilor dintre metalele Na (monovalent), Mg (bivalent) și Al (trivalent), cu acizii clorhidric, sulfuric și fosforic. In toate aceste cazuri se degajă hidrogen și se formează sarea respectivă.

2. Să se scrie ecuația reacției oxidului de calciu (CaO) cu acizii clorhidric, sulfuric și fosforic. In toate cazurile se formează apa și sarea de calciu corespunzătoare.

3. Să se scrie ecuația reacției hidraților de potasiu (KOH), de bariu $Ba(OH)_2$ și de fier $Fe(OH)_3$ cu acizii azotic, sulfuric și fosforic.

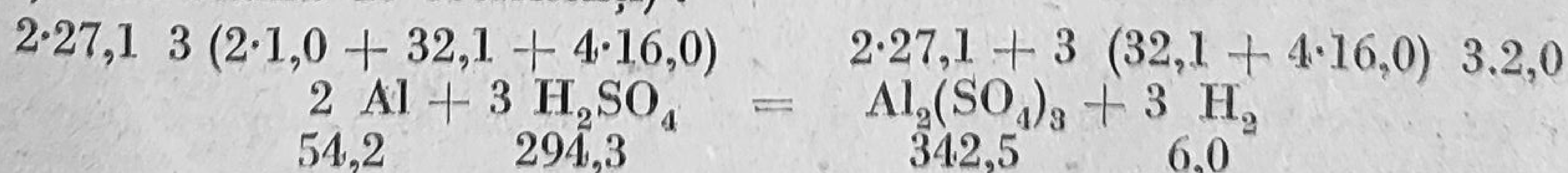
In toate cazurile se formează apa și sarea corespunzătoare.

Cunoscând ecuația unei reacții chimice oarecare, putem, cu ajutorul ei, efectua diferite calcule în legătură cu această reacție. Cu această ocazie trebue avut în vedere, că notarea fiecărui element chimic are simultan *două sensuri : cel atomic și cel de greutate.* Pe de o parte simbolul, de exemplu O, înseamnă un atom de oxigen. Pe de altă parte același simbol înseamnă cantitatea în greutate, care corespunde greutății atomice, adică 16 unități de greutate de hidrogen. La stabilirea formulelor după valență, noi operăm după primul înțeles, la calculațiile chimice — după cel de al doilea înțeles. De care anume unități de greutate ne vom folosi în ultimul caz (grame, kilograme, etc.) este indiferent, dar este dela sine înțeles că aceste unități trebue să fie aceleași pentru toate elementele care intră în calculație.

Exemplul 1. Cât acid sulfuric intră într'o reacție cu 100 g Al și cât sulfat de aluminiu și hidrogen rezultă cu această ocazie? Ecuația reacției : $2\ Al + 3H_2SO_4 = Al_2\ (SO_4)_3 + 3H_2$.

Să grupăm calculațiile în felul următor :

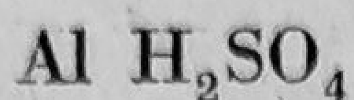
1. Pornind dela greutățile atomice ale elementelor, să punem pentru toți atomii și moleculele care ne interesează, greutățile ce intră în reacție (adică greutățile ținând seamă de coeficienți) :



$$\begin{array}{cccc} 2{\cdot}27{,}1 & 3\,(2{\cdot}1{,}0 + 32{,}1 + 4{\cdot}16{,}0) & 2{\cdot}27{,}1 + 3\,(32{,}1 + 4{\cdot}16{,}0) & 3.2{,}0 \\ 2\ Al\ + & 3\ H_2SO_4 \quad = & Al_2(SO_4)_3\ + & 3\ H_2 \\ 54{,}2 & 294{,}3 & 342{,}5 & 6{,}0 \end{array}$$

2. Să alcătuim și să rezolvăm proporțiile corespunzătoare :

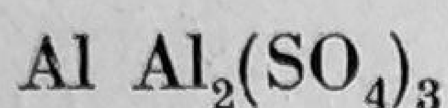
a) Dacă 54,2 g Al reacționează cu 294,3 g de acid sulfuric, atunci 100 g Al vor reacționa cu *x* grame de acid sulfuric :



$$54{,}2 - 294{,}3 \text{ de unde } x = \frac{294{,}3 \cdot 100}{54{,}2} = 543 \text{ g}$$

$$100 - x$$

b) Pentru sulfatul de aluminiu căpătăm în mod analog :



$$54{,}2 - 342{,}5 \text{ de unde } x = \frac{342{,}5 \cdot 100}{54{,}2} = 632 \text{ g}$$

$$100 - x$$

c) In fine, pentru hidrogen :



$$54{,}2 - 6{,}0 \text{ de unde } x = \frac{6{,}0 \cdot 100}{54{,}2} = 11 \text{ g.}$$

$$100 - x.$$

Exemplul 2. Trebue preparat 10 kg nitrat de argint ($AgNO_3$). Cât argint metalic trebue întrebuințat pentru acest scop ? Deoarece în acest caz ne interesează un singur element, argintul, cunoașterea ecuației de reacție nu este necesară pentru calcul. Să găsim în primul rând greutatea moleculară a $AgNO_3$:

$107{,}9 + 14{,}0 + 3 \cdot 16{,}0 = 169{,}9$. Dar dintr'un atom de Ag se obține o moleculă de $AgNO_3$: de aceea, proporția ce ne interesează are forma :



$$107{,}9 - 169{,}9 \text{ de unde } x = \frac{107{,}9 \cdot 10}{169{,}9} = 6{,}35 \text{ kg}$$

$$x - 10.$$

Exerciții : 1. Este oare just ca la obținerea sulfurii de fer (FeS), formată din fier și sulf, să luăm aceste elemente în cantități egale în greutate ? De calculat, cât trebue luat dintr'un element și cât din celălalt, pentru obținerea a 10 kg sulfură de fier.

2. Clorura de zinc se întrebuințează în tehnică pentru impregnarea traverselor, spre a le feri de putrezire. Cât zinc și cât acid clorhidric concentrat ne trebue pentru obținerea a 1000 kg clorură de zinc ? Ecuația reacției : $Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$. La calcularea cantității de acid trebue să avem în vedere, că el are o concentrație de 37% HCl (restul—apă).

3. Secția de fabricație a primit 200 g aur pur, pentru transformarea ei în clorură de aur ($AuCl_3$.). Ce cantitate de clorură se va obține ? Oare secția de producție lucrează bine, dacă a predat 220 g de clorură de aur ?

Exemplele de mai sus arată cât este de important de a stăpâni calculațiile chimice. Fără ele nu este de conceput nicio muncă organizată într'o secție, nici controlul unei producții. In practică, un randament efectiv se exprimă în procente dintr'un randament teoretic, adică un maxim teoretic posibil după ecuația de reacție. Mărimea randamentului efectiv al produsului, se determină mai ales după caracterul procesului chimic și al procedeului tehnologic întrebuințat în fabricație. El ne dă de asemenea posibilitatea de a ne forma o părere despre felul cum lucrează fabrica. De exemplu, randamentul de clorură de aur, după datele exercițiului de mai sus, s'a ridicat numai la $(220 \cdot 100) : 308 = 71{,}4\%$ din cel teoretic. Cu toate acestea, procesul lui de fabricație este foarte simplu și nu este legat de niciun fel de pierderi importante. Din aceasta rezultă că munca secției a fost îndeplinită în mod vădit nesatisfăcător.

II. AERUL — OXIGENUL

§ *1*. **Aerul**. Noi trăim fără a ne da seama în fundul unui imens ocean de aer. Acel amestec de gaze, pe care noi îl numim atmosferă, este mai important pentru viaţa organică decât orice. Omul poate trăi câteva săptămâni fără mâncare, câteva zile fără apă, dar nu poate trăi nici câteva minute fără aer. In aer se ascund rezerve enorme de energie, deocamdată aproape neutilizate; din cauza unei inegale absorpţii ale razelor soarelui de către diversele porţiuni ale suprafeţei pământeşti, se creează o încălzire neregulată a diferitelor straturi ale aerului şi se formează curenţi de aer a căror energie numai în Uniunea Sovietică depăşeşte aproape de şase ori cantitatea totală a tuturor celorlalte surse de energie cunoscute.

1. Aerul era considerat în antichitate ca o substanţă definită. Primele indicaţii cunoscute despre o complexitate a compoziţiei sale, sunt conţinute în lucrările alchimiştilor chinezi (I § 2). Dintre europeni, Leonardo da Vinci a exprimat primul această părere (sfârşitul secolului al XV-lea). Acest lucru a fost confirmat prin experienţe şi a fost unanim recunoscut abia la sfârşitul veacului al XVIII-lea.

Atmosfera are o compoziţie destul de complexă. Diferiţii componenţi ai stratului inferior al atmosferei, care se învecinează direct cu suprafaţa pământului (troposfera), se pot împărţi în trei grupe fundamentale: permanente, variabile şi întâmplătoare. Din primul grup fac parte: *oxigenul* (aproximativ 21% după volum), *azotul* (aproximativ 78%) şi aşa numitele *gaze inerte* descoperite abia la sfârşitul secolului XIX şi care formează împreună circa 1%. Conţinutul acestor părţi componente nu depinde practic de locul depe suprafaţa globului pământesc, de unde este luată proba de aer. In al doilea grup intră *acidul carbonic* (al cărui volum variază de obiceiu dela câteva sutimi până la o zecime de procent) cât şi *vapori de apă* (dela o zecime de procente). In sfârşit în procente volumele componenţilor întâmplători depind cu totul de condiţiunile locale: în sectoarele făbricilor metalurgice aerul conţine deseori bioxid de sulf, în locurile unde se petrece descompunerea rămăşiţelor organice, amoniac, etc. In afară de gazele enumerate mai sus, aerul conţine totdeauna urme (adică cantităţi foarte mici) de hidrogen şi de asemenea o oarecare cantitate de praf.

Intreaga masă a atmosferei este apreciată la $5 \cdot 10^{15}$ t. Aerul care se găseşte deasupra pământului apasă asupra lui cu o forţă de peste un kg asupra fiecărui cm pătrat de suprafaţă.

Această cifră se calculează uşor, ştiind că presiunea atmosferică se echilibrează printr'o coloană de mercur (greutatea specifică 13,55) de 760 mm înăl-

ţime. Presiunea totală a atmosferii poate fi descompusă în presiunile diferitelor gaze ce o compun; în acest caz, noi vom vorbi despre presiunile lor parţiale. De exemplu, din mărimea totală a coloanei de mercur de 760 mm, partea azotului (aprox. 78%) revine la $\frac{78 \cdot 760}{100}$, adică 590 mm. Toată viaţa, pe suprafaţa pământului, s'a desvoltat în condiţiunile presiunii atmosferice, de aceea noi nu o simţim, aşa după cum peştii din adâncul apelor oceanului nu simt presiunea incomparabil mai mare, ce domneşte în aceste adâncuri. Schimbările în medie a presiunii atmosferice cu altitudinea se pot vedea din următoarele date:

Inălţime (km) . . .	0	5	20	50	100
Presiunea (mm) . . .	760	405	41,0	0,40	0,007

2. Troposfera se întinde până la o înălţime de cca 18 km la ecuator şi 8 km la poli. Specificul acestui strat este, în primul rând, faptul că, în urma amestecării lui cu valurile de aer care se ridică dela suprafaţa pământului, el păstrează aproximativ aceeaşi compoziţie, indiferent de înălţime. A doua particularitate a lui este o schimbare destul de regulată a temperaturii. Aceasta scade aproximativ cu 5° cu fiecare kilometru de înălţime.

3. In straturile mai înalte ale aerului — în *stratosferă* — conţinutul relativ al fiecăruia dintre gaze, se schimbă simţitor cu înălţimea. După cum arată fig. 9, la înălţimea de 50 km conţinutul azotului creşte până la 87%, conţinutul oxigenului scade până la 10% şi apare până la 3% hidrogen. Mai sus, la înălţimea de 100 km, conţinutul azotului scade până la 5%, conţinutul oxigenului până la 0,1%, dar conţinutul hidrogenului se ridică până la aproape 95%. Astfel, la înălţimi foarte mari, atmosfera trebue să fie formată în primul rând din hidrogen. Totuşi, trebue notat că datele spectroscopice din ultimul timp pun la îndoială această presupunere.

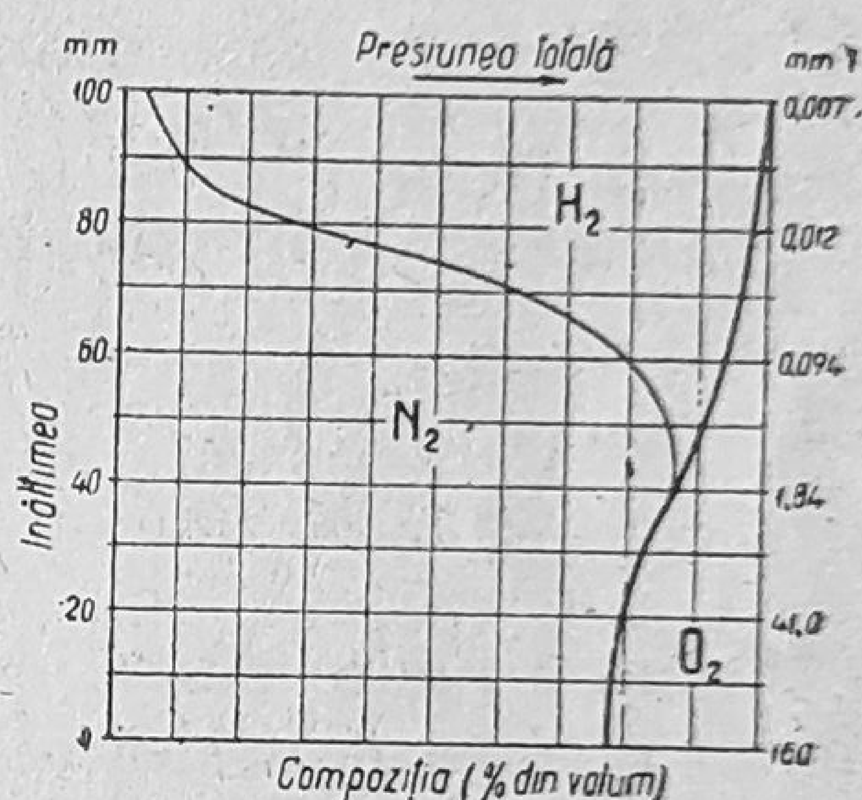


Fig. 9. — Schema schimbărilor compoziţiei de bază a atmosferei în funcţie de înălţime.

Caracterul schimbării temperaturii în stratosferă este, de asemenea, cu totul altul decât în troposferă. Incepând dela hotarele troposferei şi până la aproximativ 30 km înălţime, temperatura se menţine aproape aceeaşi în jurul a — 50° şi apoi are loc chiar creşterea ei.

4. In concepţia ştiinţifică, temperatura gazului se determină prin energia medie de mişcare a particulelor lui componente. Această energie de mişcare creşte pe măsura îndepărtării dela pământ şi pentru gazul interstelar atinge mărimi care corespund cu temperaturi de mai mult de + 5000°.

Aceasta nu înseamnă însă că termometrul plasat în spaţiul interstelar ar arăta + 5000°. Dimpotrivă, el va arăta o temperatură foarte scăzută, cca — 273°. Explicaţia este următoarea: termometrul (care dă mărimile ce ne interesează în mod practic), nu înregistrează energia mişcării fiecărei particule în parte, ci energia totală comunicată lui prin ciocnirile particulelor înconjurătoare. Astfel de ciocniri vor fi desigur cu atât mai numeroase în unitatea de timp, cu cât va fi mai mare numărul moleculelor în unitatea de volum a gazului.

Fiecare centimetru cub de aer la suprafaţa pământului conţine $27 \cdot 10^{18}$, adică 27 trilioane de molecule. Obişnuitul vid (gol) fizic, în prezenţa căruia ciocnirile între molecule sunt foarte rare, corespunde la circa 1/1 000 000 din presiunea atmosferică. Intr'un astfel de vid, în fiecare centimetru cub din gazul rarefiat, rămân încă aproape 30 de bilioane (adică mii de miliarde) de particule. Chiar cu ajutorul celor mai perfecţionate metode actuale ale fizicii, nu putem să căpătăm, prin mijloace practice, un vid la care, într'un centimetru cub de gaz, să rămână mai puţin de 100 milioane de particule, în timp ce un centimetru cub din spaţiul interstelar, conţine în medie numai o singură particulă.

Cunoscând din experiență greutatea unui litru de aer, în condițiunile normale (1,293 g), putem să calculăm ușor acea greutate moleculară pe care ar fi avut-o aerul, dacă el ar fi fost un gaz individual. Deoarece molecula-gram a fiecărui gaz ocupă, în condițiuni normale, volumul de 22,4 l, greutatea moleculară medie a aerului este egală cu 22,4·1,293 = 29. Această cifră = 29 — este necesar a fi reținută, întru cât cunoscând-o este ușor de calculat densitatea oricărui gaz în raport cu aerul ceea ce ne scutește de memorizarea multor cifre.

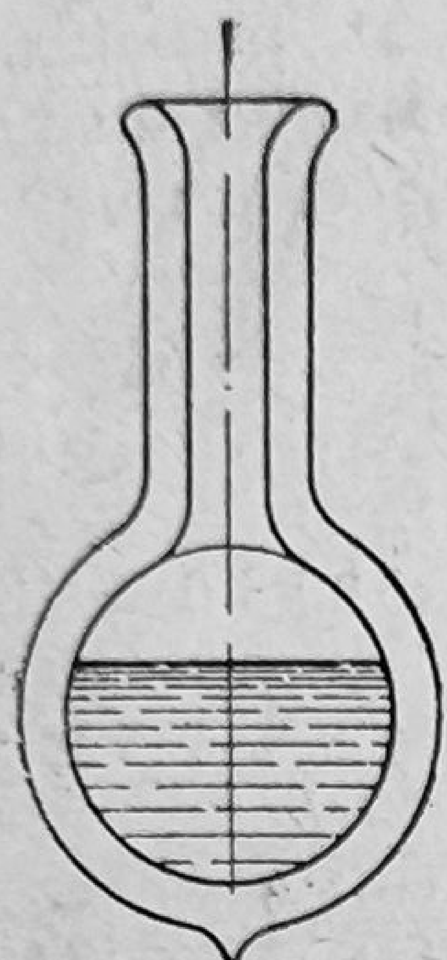


Fig. 10.—Vasul Dewar.

Exemplu. Să calculăm densitatea clorului în raport cu aerul. Formula moleculară a clorului — Cl_2, greutatea lui moleculară — 35,5·2 = 71. Pe baza legii lui Avogadro, gazul dat este de atâtea ori mai greu (ușor) decât aerul de câte ori greutatea lui moleculară este mai mare (mai mică) decât greutatea moleculară medie a aerului. Prin urmare, densitatea clorului în raport cu aerul va fi 71 : 29 = 2,45, adică clorul este aproximativ de 2,5 ori mai greu decât aerul. Astfel de calcule se întâlnesc destul de des în practică, îndeosebi la instalații de ventilație în întreprinderi.

Exerciții : 1. De câte ori este hidrogenul mai ușor decât aerul? 2. De câte ori este bioxidul de sulf (SO_2) mai greu decât aerul? 3. De câte ori sunt mai grei decât aerul vaporii de eter $(C_2H_5)_2O$?

La o răcire destul de puternică, aerul trece în stare lichidă. Aerul lichid poate fi conservat destul de mult (timp de câteva ore) în așa numitele vase Dewar. Aceste vase sunt niște baloane de sticlă, cilindri și altele asemănătoare, cu pereții dubli; pentru micșorarea transmiterii de căldură, aerul din spațiul dintre pereții dubli se îndepărtează prin pompare (fig. 10). Orificiile lor se închid cu o bucată de vată și nu cu un dop, pentru ca presiunea aerului ce se evaporă să nu spargă vasul.

Aerul lichid ce se evaporă în condiții obișnuite, are temperatura de aproape -190^0. Compoziția lui nu este constantă, deoarece azotul se evaporă mai ușor decât oxigenul. Pe măsura îndepărtării azotului, culoarea aerului lichid se schimbă dela un albastru foarte deschis până la albastru (culoarea oxigenului lichid).

După evaporarea azotului, se obține oxigenul tehnic, care este apoi comprimat în cilindri de oțel („bombe") sub presiunea de 100...150 at. Acest oxigen comprimat conține de obiceiu, ca impurități, câteva procente de azot și gaze grele inerte.

5. Până în veacul al XIX-lea se socotea că gazele sunt gaze prin însăși natura lor și problema lichefierii lor nici nu se punea. Experiențele de bază, încununate de succes, în această direcție au fost efectuate în a treia decadă a secolului al XIX-lea. Folosindu-se presiuni considerabile s'a isbutit obținerea în stare lichidă a clorului, amoniacului, a acidului carbonic și a unui întreg șir de alte substanțe (de natură gazoasă). Insă au rămas destule încă, în special gazele componente ale aerului oxigenul și azotul — care în ciuda tuturor sforțărilor nu se lichefiau. Ele au fost socotite, în urma acestor insuccese, drept gaze „permanente". Abia în anul 1877 s'a reușit să se obțină pentru prima dată, în stare

lichidă, unul din aceste gaze „permanente" — oxigenul. După aceea au fost lichefiate și toate celelalte.

6. Motivul eșecurilor încercărilor precedente, a constat în faptul că nu era cunoscută încă deosebirea esențială dintre starea gazoasă și starea lichidă a substanței. Noi știm acum că în amândouă cazurile are loc o atracție reciprocă a moleculelor și o respingere reciprocă. Starea lichidă a substanței se caracterizează prin predominarea primei, iar starea gazoasă prin predominarea celei de a doua. Dar atracția reciprocă a moleculelor nu depinde în mod practic de temperatură. Dimpotrivă, respingerea reciprocă, condiționată de ciocnirile dintre ele, depinde foarte mult de temperatură, deoarece valoarea acesteia determină vitesa de mișcare a moleculelor și energia lor cinetică. Este clar că gazul poate fi transformat în stare lichidă numai atunci, când atracția devine mai puternică decât respingerea sau cel puțin va fi egală cu aceasta. Temperatura la care are loc acest din urmă fenomen se numește *temperatură critică*. Existența acesteia a fost pentru prima oară stabilită de Mendeleev (1861).

Temperatura critică este diferită pentru diferite substanțe și, de exemplu, pentru clor este de + 144⁰. De aceea, întrebuințând o presiune suficientă, se poate trece clorul în stare lichidă și fără răcire. Temperaturile critice ale gazelor principale din aer sunt, din contră, foarte joase : oxigenul — 119⁰ și azotul — 147⁰. De aceea aerul poate fi transformat în stare lichidă numai răcindu-l în prealabil, la temperaturile arătate mai jos. Cercetătorii din prima perioadă au încercat însă să obțină aer lichid, întrebuințând numai presiuni mari, dar nețināind seama de răcire.

7. Determinarea experimentală a temperaturii critice se face în felul următor. Intr'un tub de sticlă, cu pereții foarte groși, se introduce o mică cantitate din substanța lichidă de experimentat, închizând tubul la flacără. La limita de separație dintre lichid și vapori se formează un menisc. La o încălzire treptată a tubului crește treptat presiunea și de aceea lichidul nu se evaporă complet și meniscul se vede clar. Aproape de temperatura critică meniscul începe, totuși, să devină tot mai plat și, în fine, dispare cu totul. Temperatura, la care dispare meniscul (adică separația vizibilă a celor două faze), este temperatura critică a substanței de experimentat.

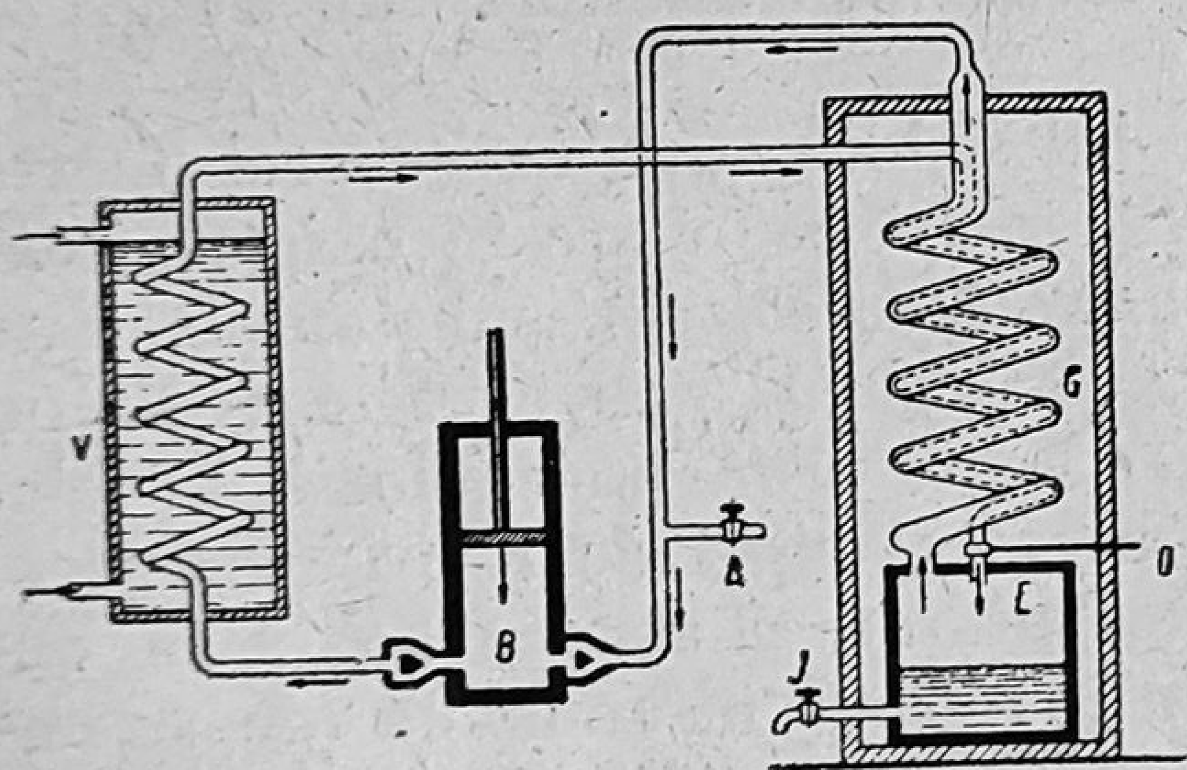


Fig. 11. — Schema mașinii Linde.

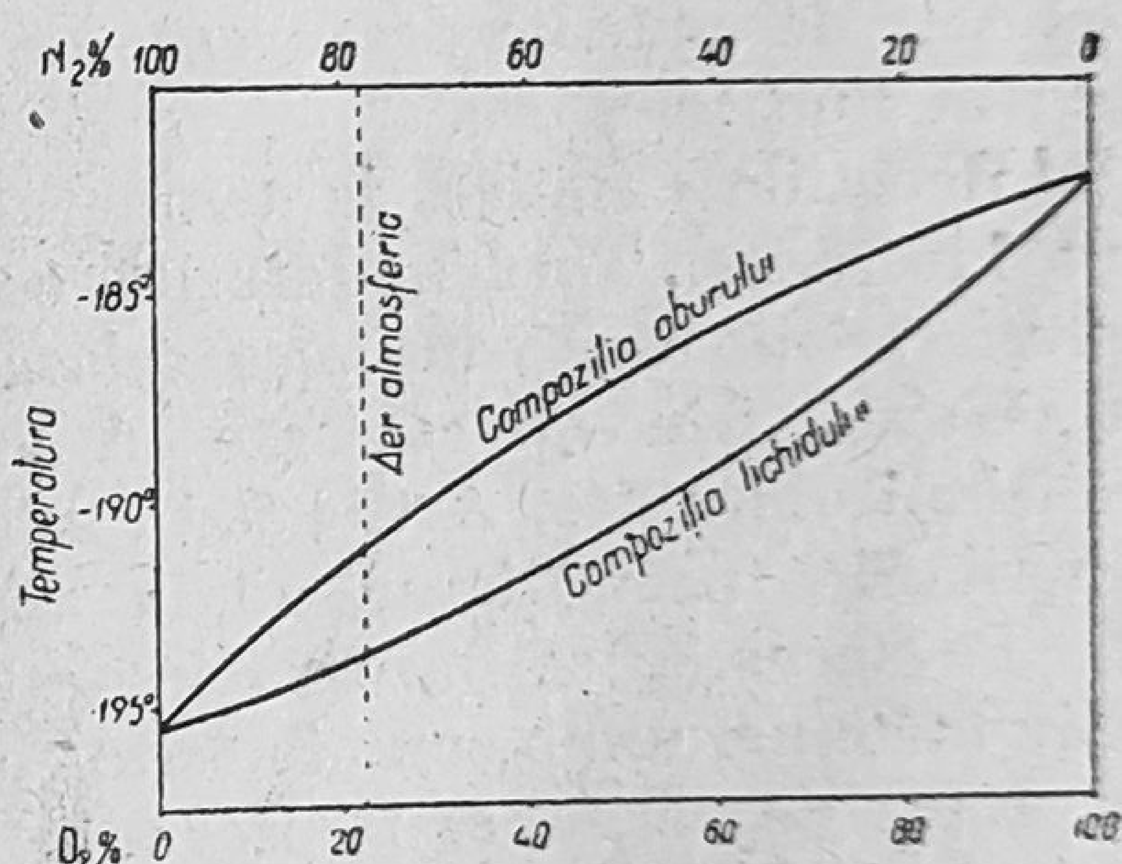


Fig. 12. — Temperaturile de fierbere și compoziția aerului lichid.

8. Tipul de mașină întrebuințat la fabricarea aerului lichid, a fost elaborat, pentru prima oară de Linde (1895). Ea se bazează pe aceea că gazele (în marea lor majoritate), la mărirea presiunii, se încălzesc, iar la micșorarea acesteia, din contră, se răcesc. Schema mașinii Linde se vede din fig. 11. O porțiune inițială de aer purificat de CO_2, H_2O și praf, este absorbită prin robinetul *A* de pompa B și este comprimată până la o presiune de 200 atmosfere (robinetul D fiind închis). Gazul încălzit prin comprimare este răcit în serpentina *V* cu apă rece. Apoi se deschide robinetul *D* și aerul se destinde în spațiul *E*, unde presiunea este numai de 20 at. Cu această ocazie prima porțiune se răcește la aproximativ — 30⁰, după care este din nou absorbită cu ajutorul unei pompe în conducta exterioară a serpentinei *G*, răcind pe drum porțiunea următoare de aer, ce trece prin conducta interioară a aceleiași serpentine. A doua porțiune se răcește prin detentă, aproximativ până la — 60⁰ etc. In sfârșit, se obține temperatura de — 180⁰, la care, pentru

lichefierea aerului, sunt acum suficiente cele 20 at. de presiune din spațiul *E*. Aerul începe să se lichefieze și să se strângă la fundul colectorului *E*, de unde poate fi evacuat prin robinetul *J*. Cu ajutorul unor dispozitive suplementare ce nu sunt arătate în schemă, aparatul lucrează în mod continuu și automat.

9. Variația temperaturii de fierbere a aerului lichid, în raport cu compoziția acestuia, reiese din graficul din fig. 12, într'o formă ceva mai simplificată — fără a lua însă în considerație gazele inerte. După cum se vede din grafic, compoziția lichidului și vaporilor diferă după temperatură; în lichid predomină oxigenul, în vapori azotul. De exemplu la — 190⁰ lichidul conține aproape 60% oxigen, vaporii conțin numai 30% oxigen. Prin aceasta se explică și faptul că, pe măsura evaporării aerului lichid acesta se îmbogățește cel mai mult în oxigen și, în același timp, punctul lui de fierbere crește treptat.

10. Separarea lichidelor cu temperaturi de fierbere apropiate, se efectuează, de obiceiu în *coloana de separație*. Problema de bază a unei astfel de coloane este crearea unui curent de vapori îndreptat în sus și a unui curent de lichid, care curge în jos. Pentru amândoi curenți, cu ajutorul unor dispozitive speciale („farfurii"), se asigură condiții pentru cel mai strâns contact, ceea ce duce la un schimb neîncetat de molecule. In acest timp, moleculele substanței cu temperatură de fierbere mai scăzută (de exemplu azotul), au, relativ, o mai mare tendință de a intra în curentul de vapori, iar moleculele cu punctul de fierbere mai ridicat (de exemplu oxigenul), în curentul de lichid. Coloana lucrează neîntrerupt și separă cu atât mai precis cele două substanțe, cu cât are mai multe „farfurii". Randamentul ei este în funcție de mărimea instalației.

La temperatura extrem de joasă a aerului lichid, proprietățile multor substanțe se schimbă brusc. De exemplu, sulful care este galben în condițiile obișnuite, devine alb, iar soluția violetă a iodului în cloroform devine galbenă. Lichide și gaze cum ar fi mercurul, alcoolul, bioxidul de sulf, acidul carbonic și altele, în contact cu aerul lichid, devin într'o clipă solide. O placă de plumb, după cufundarea ei în aerul lichid, dă prin lovire un sunet clar și metalic. Produsele de cauciuc devin atât de fragile, încât la o lovitură de ciocan se sparg în bucățele, etc.

Reacțiile chimice, la temperatura aerului lichid, sunt în general foarte mult încetinite. Totuși, datorită concentrației mari ce o are în oxigen (*concentrație se numește cantitatea substanței în unitate de volum*), substanțele care pot să ardă, fiind amestecate cu aer lichid, vor arde și mai energic decât în condițiuni obișnuite. Astfel vata udată cu aer lichid arde cu explozie în felul pulberii fără fum, țigara dă la aprindere un foc bengal de mare efect, etc.

Pe aceasta se bazează importanta întrebuințare a aerului lichid ca exploziv în mine, unde sunt folosite cartușe din materiale inflamabile (de exemplu praful de cărbune) impregnate cu aer lichid; explozibilele de acest fel (așa numitul *oxilichid*) se situează prin puterea lor de explozie foarte puțin în urma dinamitei, având față de dinamită avantajul de a fi mult mai ieftine și de a nu prezenta pericole la manipulare.

§ 2. **Gaze inerte.** In anul 1893 fizicianul englez Rayleigh a remarcat neconcordanța între greutatea specifică a azotului din aer și greutatea specifică a azotului obținut pe cale chimică prin descompunerea combinațiilor azotului. Diferența era foarte neînsemnată: un litru de azot din aer cântărea 1,257 g, azotul căpătat pe cale chimică — 1,251 g. Totuși diferența depășea cu mult o eventuală greșeală experimentală. Fiind intrigat de acest fapt, Rayleigh împreună cu chimistul Ramsay a întreprins o cercetare foarte minuțioasă a compoziției aerului. Atunci s'a arătat că după înlăturarea completă a oxigenului și azotului se capătă un mic rest (aproape 1%), care nu reacționează din punct

de vedere chimic. Descoperirea acestui gaz numit *argon* (grecește inactiv) a reprezentat astfel „triumful celei de a treia zecimale"; greutatea moleculară a argonului s'a dovedit a fi egală cu 39,9. Intru cât molecula lui este monoatomică, greutatea atomică a argonului este de asemenea egală cu 39,9.

1. Este interesant de observat că prezența anumitor gaze inerte în aer a fost descoperită încă în anul 1785 de Cavendish, adică cu mai mult de o sută de ani înaintea lucrărilor lui Rayleigh și ale lui Ramsay. Mijloacele reduse de cercetare tehnică din acel timp nu au permis lui Cavendish să dovedească că acest gaz reprezintă un element chimic nou. Lucrările lui au fost pe urmă complet uitate și au fost scoase la iveală numai după descoperirea lui Rayleigh și Ramsay.

2. Din cauza inerției chimice a argonului, determinarea greutății lui atomice pe cale obișnuită nu este posibilă. Dificultatea a fost însă înlăturată cu ajutorul teoriei cinetice. Conform acestei teorii, cantitatea de căldură necesară pentru încălzirea unei molecule-gram de gaz cu un grad, depinde de atomicitatea moleculelor lui. O moleculă-gram dintr'un gaz monoatomic, la un volum constant, cere 3 calorii. O moleculă gram de gaz biatomic — 5 calorii. In cazul argonului, experiența a dat 3 calorii, ceea ce arată că molecula lui este monoatomică și prin urmare rezolvă problema greutății lui atomice.

Gazul *heliu* („al soarelui"), a cărui descoperire a urmat, a fost găsit în soare înainte de a fi descoperit pe pământ. Aceste a fost posibil grație metodei desvoltate de Bunsen și Kirchhoff, în a doua jumătate a veacului trecut metoda analizei spectrale.

Dacă un fascicol subțire de lumină „albă" solară este îndreptat pe o prizmă de sticlă, el se descompune în raze de culorile curcubeului (fig. 13). Fiecare din aceste raze poate fi caracterizată printr'o anumită *lungime de undă* (λ) sau prin *frecvența vibrațiilor* (υ) adică prin numărul undelor ce se succed în timpul unei secunde. [1])

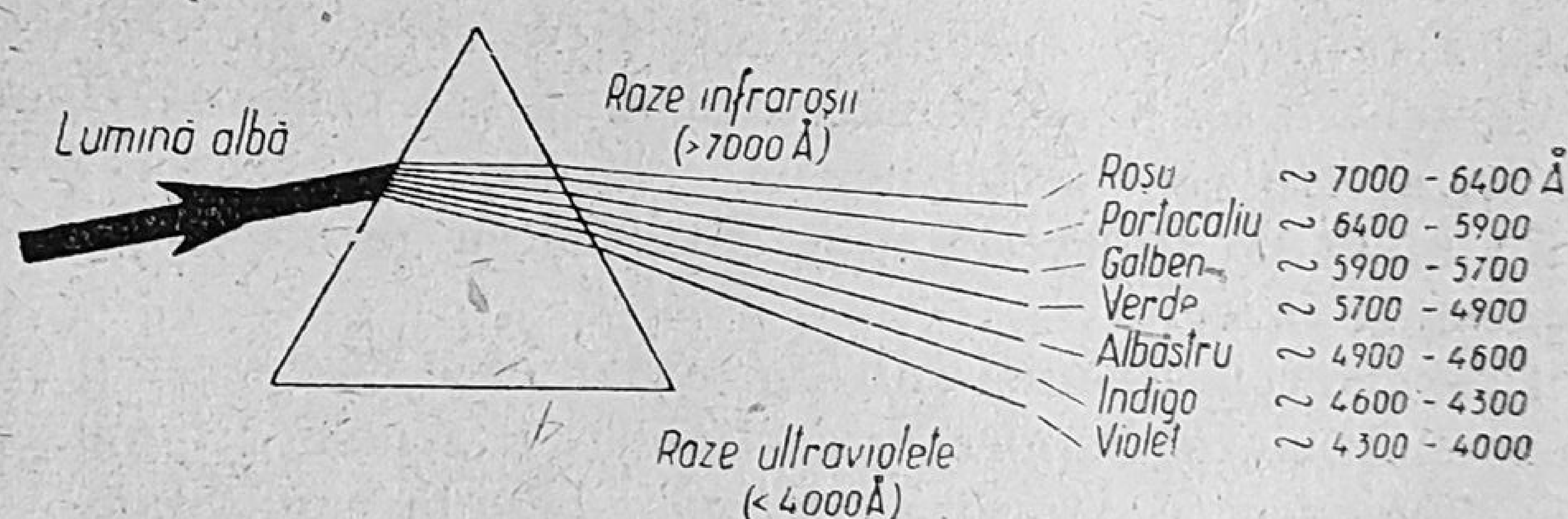


Fig. 13. — Descompunerea razei solare prin prizmă.

Reprezentarea schematică (mărită de 10 mii de ori) a undelor, razelor din extremitățile spectrului vizibil — roșii și violete — este redată în fig. 14. Pe ambele părți (pe de o parte și de alta) se găsesc raze invizibile; infraroșii

---

1. Literele grecești λ și υ se citesc respectiv, „lambda" și „niu". Mărimile exprimate prin ele pot fi ușor transformate una în alta, fiindcă ele sunt legate între ele printr'un raport simplu: $\lambda\upsilon = C$ unde C = vitesa luminii (500,000 km/s). De aici se vede că, cu cât λ este mai mic, cu atât este mai mare υ și invers.

Pentru măsurarea lungimilor undelor de lumină și a altor măsuri foarte mici, se întrebuințează de obiceiu unitățile următoare:
micron (μ) $1\mu = 0,001$ mm $= 10^{-4}$ cm
milimicron ($m\mu$) $1\ m\mu = 0,001\ \mu = 10^{-7}$ cm
angstrom (Å) 1 Å $= 0,1\ m\mu = 10^{-8}$ cm.

c = λυ

(calorice) și ultraviolete („chimice") care pot fi observate și perceptate cu ajutorul a diferite metode fizice.

Dacă se introduce în flacăra unei lămpi oarecare o sare de sodiu (de exemplu NaCl), atunci flacăra se va colora în galben, la introducerea combinațiilor volatile de cupru, flacăra se va colora în verde, etc. Fiecare element chimic, la o încălzire suficientă, emite anumite raze de o anumită lungime de undă.

Bunsen și Kirchhoff au construit un aparat — spectroscopul — care permite măsurarea lungimilor de undă ale razelor solare. Cu ajutorul acestui aparat a devenit posibilă analiza chimică a compoziției soarelui după spectrul său. Incă în anul 1868 au fost descoperite pe această cale linii care nu corespundeau cu niciuna din substanțele cunoscute. Aceste linii au fost atribuite noului element — heliu. Pe pământ, heliul a fost pentru prima dată găsit de Ramsay (anul 1895), în gazele care se degajau prin încălzirea unui minereu denumit cleveită.

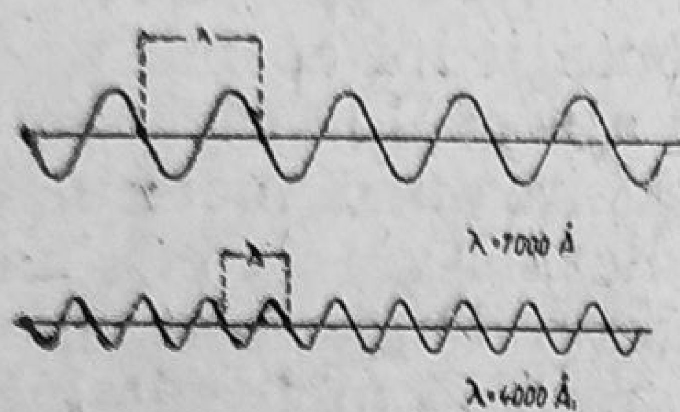


Fig. 14. — Schema undelor de lumină roșie și violetă.

Câțiva ani după descoperirea argonului și heliului (în anul 1898), Ramsay și Travers au mai separat din aer trei gaze inerte: *neon* („nou"), *cripton* (ascuns) și *xenon* (străin). Cât de greu au fost de descoperit, se vede din faptul că 1 m^3 de aer conține pe lângă 9,3 litri de argon, numai 18 cm^3 de neon, 5 cm^3 de heliu, 1 cm^3 de cripton și 0,08 cm^3 de xenon.

Ultimul gaz inert — *radonul* (Rn) (deseori numit și emanația (Em) sau niton (Nt), a fost descoperit abia în veacul nostru, în timpul cercetării anumitor minereuri (Dorn, anul 1900). Conținutul lui în atmosferă este evaluat la $6 \cdot 10^{-18}$ % în volum.

Gazele inerte nu reacționează chimic între ele și nici cu vreo altă substanță și se deosebesc sensibil prin aceasta de toate celelalte elemente. In sistemul periodic, aceste gaze formează un grup separat, *grupul zero*. Din cauza inerției lor din punct de vedere chimic, clasificarea gazelor inerte se bazează pe diferite proprietăți fizice.

Pentru caracterizarea unei substanțe oarecare din acest punct de vedere, este de cea mai mare importanță lămurirea acelor circumstanțe în care se schimbă *starea lor de agregare* (gazoasă, lichidă sau solidă). In starea solidă fiecare substanță se caracterizează printr'o anumită repartiție strict reglementată a particulelor din care se compune; în stare gazoasă sau lichidă, particulele sunt repartizate mai mult sau mai puțin *desordonat*. Prin încălzire treptată a substanței solide, energia cinetică a particulelor sale crește mereu și din aceasta rezultă că și respingerea lor reciprocă se mărește. Mai curând sau mai târziu se ajunge la o astfel de temperatură (*temperatura de topire*), la care atracția particulelor între ele nu mai poate să asigure o anumită ordine în așezarea lor. Substanța se topește. Totuși în lichid, atracția reciprocă a moleculelor este încă destul de mare ca să le țină împreună; numai moleculele, răslețe care se mișcă cel mai repede într'un moment dat, reușesc să se rupă dela suprafață și să se evapore. La o încălzire ulterioară, numărul acestor molecule crește mereu, adică se mărește presiunea vaporilor substanței respective. In sfârșit, atingându-se o astfel de temperatură, caracteristică pentru fiecare substanță în parte (*temperatura de fierbere*), la care presiunea vaporilor

acesteia devine egală cu presiunea exterioară, formarea de vapori la această temperatură începe acum să se producă nu numai dela suprafață, ci și în toată masa lichidului. Aceasta din urmă intră în „fierbere". Este evident că temperatura (cu alte cuvinte „punctul") de fierbere va depinde în mare măsură de presiunea exterioară asupra lichidului. Dimpotrivă, temperatura („punctul") de topire, la oscilații mici de presiune, nu se schimbă.

In practică, este foarte importantă cunoașterea acelor constante de temperatură, care corespund trecerii dela una la alta a diferitelor stări de agregare, la presiunea atmosferică normală (760 mm de coloană de mercur). Acestea sunt date de obiceiu sub denumirea de temperaturi sau puncte de topire și fierbere ale substanței examinate (desigur la presiunea atmosferică).

Importanța acestor date pentru gazele inerte, se vede din tabelele comparative de mai jos [1]).

Proprietăți	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Numărul atomic	2	10	18	36	54	86
Greutatea atomică	4,003	20,183	39,944	83,7	131,3	222
Temperatura de topire(°C)	— 272	— 249	— 189	— 157	— 111	— 71
Temperatura de fierbere (°C)	— 269	— 246	— 186	— 153	— 108	— 62

3. Temperaturile critice ale gazelor inerte și acele presiuni, care sunt necesare și suficiente pentru trecerea acestor gaze la aceste temperaturi, din stare gazoasă în stare lichidă, așa numitele *presiuni critice*, sunt indicate mai jos:

Element	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Temperatura critică (°C)	— 268	— 229	— 122	— 63	+ 17	+ 104
Presiunea critică (atm.)	2,3	26	48	54	58	62

4. Heliul a fost ultimul dintre gaze obținut, în stare lichidă cât și solidă. In privința lui s'au ivit dificultăți speciale, iscate de faptul că în urma destinderii heliului la temperaturi obișnuite (ca și hidrogenul), acesta nu se răcește, ci dimpotrivă se încălzește. Numai sub — 250°, heliul începe să se comporte „normal". De aici reiese că procesul obișnuit de lichefiere (după principiul mașinii Linde), a putut să fie aplicat la heliu numai după o prealabilă răcire foarte intensă a acestuia. Pe de altă parte și temperatura critică a heliului este foarte joasă. Din această cauză, lucrările cu heliul au dat rezultate satisfăcătoare numai după punerea la punct a unei metode destul de perfecționate în ceea ce privește manipularea hidrogenului lichid; folosindu-se evaporările acestuia, a fost posibilă răcirea heliului până la temperaturile necesare. Lichefierea heliului a reușit prima dată în anul 1926. Starea de agregare solidă este stabilă pentru heliu numai sub presiunea de cel puțin 22 at.

5. Punctele de fierbere și de topire ale heliului sunt cât se poate de apropiate de cea mai joasă limită posibilă a răcirii unei substanțe — *temperatura de zero absolut*, care este de — 273° (mai exact — 273,16°), după gradația obișnuită a lui Celsius. Conform

[1]) Memorizarea acestor constante, cât și a celorlalte care vor urma (în afară de cele special notate), nu este necesară, deoarece ele pot fi ușor găsite în oricare agendă chimică sau curs de chimie. Trebue observat numai mersul variației valorilor din grupă și ordinea lor aproximativă. Un chimist bun nu este acela care cunoaște pe dinafară constantele multor substanțe, ci acela care *înțelege chimia și știe să o stăpânească.*

teoriei cinetice clasice, temperatura de zero absolut se caracterizează prin faptul, că la această temperatură încetează orice mișcare moleculară, adică se ajunge la un repaus absolut. Totuși „calcul absolut este de închipuit numai acolo unde nu este materie" (Engels). Actualmente este stabilit că particulele substanței păstrează o oarecare energie de vibrație chiar și la zero absolut. Această „energie la zero absolut" este cu atât mai însemnată, cu cât este mai mică masa particulelor și cu cât reacționează mai puternic acestea unele cu altele.

Dela zero absolut începe numărătoarea așa numitei *scări a temperaturilor absolute.* Această scară este des luată în considerație pentru diferite cercetări științifice și tehnice. Scara absolută este foarte comodă, fiindcă nu conține temperaturi negative. Gradul ei are aceeași mărime ca și gradul scării obișnuite a lui Celsius. Zero după Celsius va fi prin urmare egal cu + 273° al scării absolute și așa mai departe. Cea mai joasă temperatură atinsă în practică diferă de zero absolut numai cu 0,005°.

Toate gazele inerte sunt incolore și sunt compuse din molecule monoatomice. Solubilitatea lor în apă crește rapid din spre heliu spre radon. Astfel 100 volume de apă disolvă la 0° 1 volum de heliu, 5,8 volume de argon sau 51 volume de radon. Solvenții organici (alcool, benzină, etc.) dau o tabelă analoagă a schimbării solubilității, dar ei disolvă gazele inerte cu mult mai bine decât apa.

In ciuda inerției lor chimice, gazele inerte găsesc o întrebuințare practică destul de variată. Astfel, cantități mari de heliu (de obiceiu cu un adaus de 15% hidrogen) se întrebuințează pentru umplerea dirijabilelor. Puterea de ascensiune a acestora se stabilește prin diferența dintre greutatea aerului și acea a gazului cu care se umple dirijabilul. Pornind dela greutăți moleculare cunoscute și folosindu-se de legea lui Avogadro găsim că raportul forțelor de ascensiune a dirijabilului, după umplerea lui cu heliu sau cu hidrogen, trebue să fie egal cu $(29-4):(29-2)=0{,}93$. Astfel forța de ascensiune a dirijabilului umplut cu heliu este numai de 93% față de forța de ascensiune a unui dirijabil umplut cu hidrogen. Față de acest neajuns, însă, obținem cu heliu un avantaj foarte important și anume pericolul de incendiu este îndepărtat.

Uscarea și păstrarea substanțelor ușor explozibile este posibilă numai într'o atmosferă de heliu. Marea conductibilitate a heliului asigură uniformitatea de încălzire și prin aceasta se înlătură pericolul exploziilor.

Alimentarea scafandrilor pentru respirație cu oxigen amestecat cu heliu în loc de azot, permite o importantă prelungire a timpului lor de ședere sub apă și micșorează simțitor senzația de durere ce se produce la schimbarea de presiune. Un rol extrem de important îl are heliul la obținerea temperaturilor joase, fiindcă heliul lichid este cel mai rece dintre toate lichidele.

6. Pentru umplerea unui dirijabil modern de tip Zepelin, trebue aproximativ 200 000 m³ de heliu. E evident că este aproape imposibil a obține o astfel de cantitate din aer. Aceasta a devenit posibil numai după descoperirea unor izvoare de gaze naturale care conțin heliu. In U.R.S.S. el a fost descoperit în gazele naturale din regiunea Volgei mijlocii.

7. Aerul artificial, în a cărui compoziție azotul este înlocuit cu heliu, a fost prima dată întrebuințat în aparatele pentru asigurarea respirației scafandrilor. Deoarece solubilitatea gazelor se mărește simțitor cu creșterea presiunii, la scafandrii care coboară la fund și sunt alimentați cu aer obișnuit, sângele disolvă simțitor mai mult azot decât corespunde condițiilor obișnuite. La ieșire, când presiunea scade, sângele începe să elimine azotul disolvat. Bășici de azot astupând parțial micile vase sanguine, turbură din cauza aceasta circulația normală a sângelui și provoacă accese de așa numita „boală a scafan-

drilor", în urma căreia unii scafandri decedează chiar uneori. Prin înlocuirea azotului cu heliu, toate aceste simptome de boală scad simțitor, din cauza solubilității cu mult mai reduse a heliului în sânge, ceea ce se remarcă mai ales la presiuni mărite.

Deoarece densitatea aerului „de heliu" este aproximativ de trei ori mai mică decât aceea a aerului obișnuit, cu acest aer respirația se face cu mult mai ușor. Prin aceasta se explică marea însemnătate din punct de vedere medical a unui astfel de aer în tratamentul astmei, al sufocării etc., când fie chiar pentru scurt timp, o ușurare a respirației bolnavului îi poate salva viața.

3. Neonul și Argonul se întrebuințează mai ales în industria electrotehnică. La trecerea curentului electric prin tuburi umplute cu aceste gaze, tuburile încep să lumineze destul de viu în culoare roșie (neonul) sau albastră (argonul), ceea ce este larg întrebuințat pentru anunțurile luminoase. Puternice lămpi electrice de neon, de un tip asemănător, sunt deosebit de utile pentru faruri și alte instalații de semnalizare, deoarece lumina lor roșie este relativ puțin oprită de ceață. Argonul, deseori în amestec cu azotul, servește de asemenea la umplerea lămpilor electrice obișnuite. Kriptonul și Neonul sunt mai potrivite în acest scop din cauza conductibilității lor calorice mai reduse. Este stabilit că lămpile electrice umplute cu aceste gaze dau o lumină mult mai mare la același consum de energie, rezistă incomparabil mai bine la supraîncărcare și sunt mult mai durabile. Deoarece aceste două gaze rețin puternic razele Röntgen, fiind în același timp complet inofensive pentru organism, aerul artificial preparat pe baza lor se întrebuințează la radiografierea plămânilor, cât și a căilor respiratorii.

§ 3. **Oxigenul.** Oxigenul [1]) este cel mai răspândit element din natură. In compoziția atmosferei el se găsește într'o proporție de 23% în greutate, în compoziția apei — cca 89%, în organismul uman — cca 65%, nisipul obișnuit conține 53% oxigen, argila — 65%, ș. a. m. d. Dacă se calculează cantitatea de oxigen din atmosferă, hidrosferă (în apă) și în partea din scoarța pământească (litosferă) accesibilă cercetărilor noastre, atunci se constată că oxigenului îi revine circa 50% din greutatea totală. Oxigenul în stare liberă se găsește numai în atmosferă, unde cantitatea lui este evaluată la 10^{15} t. Cifra aceasta, în ciuda imensității ei, nu reprezintă decât 0,001 din totalul de oxigen din scoarța pământească.

Insemnătatea unui oarecare element pentru reacțiile chimice care au loc în scoarța pământului, se stabilește prin numărul relativ de atomi și de aceea apar mai juste ca termene de comparație a răspândirii diferitelor elemente, nu procentele de greutate, ci procentele atomice. Procentele atomice se găsesc (1 § 6) împărțind valorile de greutate la greutățile atomice corespunzătoare și exprimând fiecare factor atomic obținut pe această cale în procente din suma lor totală luată ca 100. Pentru oxigen o astfel de recalculare va da cifra 52,3. Astfel, oxigenul însemnează mai mult de jumătate din toți atomii ce formează scoarța pământului.

1. Descoperirea oxigenului este atribuită de obiceiu lui Priestley, care l-a obținut în anul 1774 prin încălzirea oxidului de mercur. Incă cu câțiva ani mai înainte, oxigenul a fost dobândit prin câteva metode de către Scheele, dar lucrările lui au fost publicate abia în anul 1777.

Metoda de bază pentru fabricarea oxigenului liber este, după cum s'a arătat mai înainte, evaporarea aerului lichid. In cazurile când se cere un gaz deosebit de pur, se întrebuințează câteodată, de asemenea, descompunerea apei prin curent electric.

---

[1]) Simbolul chimic al oxigenului la citirea formulelor se pronunță „O". De exemplu notarea lui moleculară O_2 se citește „O doi".

Modul de preparare în laborator se bazează pe descompunerea substanțelor ce conțin în mare măsură oxigen, dar în același timp sunt relativ nestabile. De obicei se utilizează cloratul de potasiu (sarea lui Berthollet), care se descompune prin încălzire, în clorură de potasiu și oxigen după reacția:



$$2\,KCO_3 = 2\,KCl + 3O_2$$

Această reacție este interesantă prin faptul că ea se accelerează simțitor și are loc la temperaturi mai joase, dacă i se adaugă în prealabil puțin bioxid de mangan care după terminarea reacției rămâne neschimbat.

Substanțe asemănătoare cu bioxidul de mangan, care schimbă vitesa reacțiilor, dar după terminarea acestora ele însăși rămân neschimbate din punct de vedere chimic, se numesc *catalizatori*. Activitatea catalitică a substanțelor este specifică, adică o oarecare substanță care servește ca bun catalizator pentru o reacție, se arată descori absolut inactivă pentru o alta. Cu toate acestea, pentru o reacție care este catalizată printr'o substanță oarecare, se poate de obiceiu găsi încă un șir de catalizatori. Astfel, la descompunerea $KClO_3$, în loc de MnO_2, se poate întrebuința oxidul de fier (Fe_2O_3), oxidul de crom (Cr_2O_3) etc.

2. Pentru obținerea unui curent lent și regulat de oxigen, în loc de MnO_2, se adaugă la $KClO_3$ sare de bucătărie măcinată. In acest caz, încălzirea trebue să fie mai puternică. Pentru lucrările precise, trebue avut în vedere că oxigenul obținut pe calea descompunerii de $KClO_3$ conține deseori urme de clor.

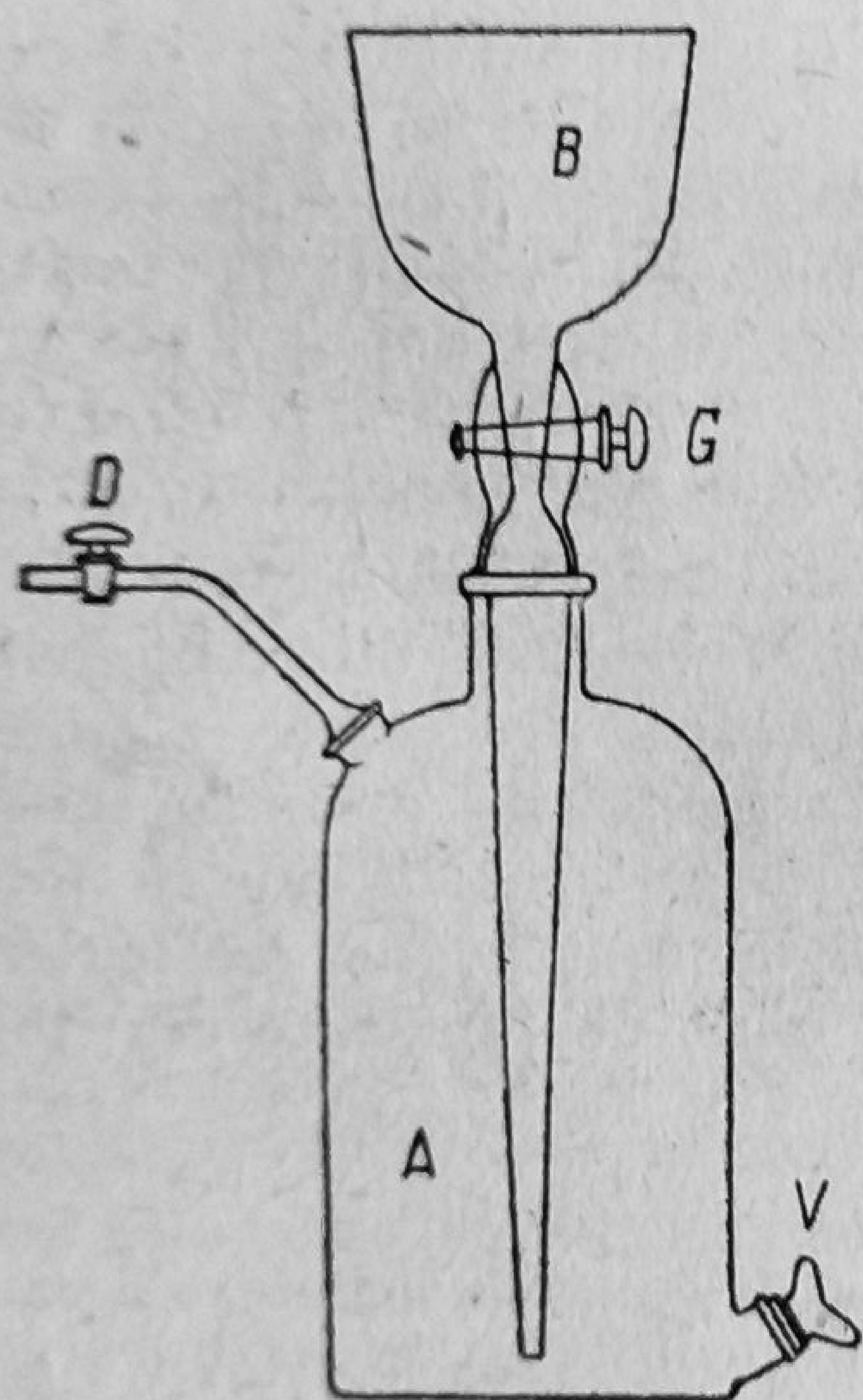


Fig. 15. — Gazometrul.

3. Oxigenul poate fi de asemenea obținut în laborator printr'un număr de alte metode, dintre care cele mai practice sunt următoarele:

a) o încălzire slabă a HgO sau $KMnO_4$;

b) încălzirea până la aproape 80° unei soluții concentrate de var în prezența sărurilor de cobalt;

c) acțiunea apei asupra peroxidului de sodiu în prezența sărurilor de cobalt;

d) acțiunea acidului azotic diluat asupra unui amestec de părți egale în greu-tate de BaO_2 și PbO_2;

e) acțiunea unui curent electric continuu asupra apei, care conține H_2SO_4 sau $NaOH$ (formează în același timp și hidrogen).

4. In aer liber, oxigenul se poate obține ușor prin folosirea unui amestec intim compus din 100 de părți în greutate din sarea lui Berthollet, cu 15 părți MnO_2 și o cantitate neînsemnată de praf de cărbune. Acest amestec, adică *oxigenitul*, când este aprins, începe să degaje oxigenul. Oxigenul degajat este purificat de CO_2 prin barbotare, într'un vas cu lapte de var.

5. Pentru păstrarea oxigenului, ca și a altor gaze ce se disolvă greu în apă și nu reacționează cu ea, se întrebuințează de obiceiu *gazometrul* (fig. 15). Acest aparat lucrează în felul următor: mai întâi se deschid robinetele *G* și D și vasul *A* se umple până sus cu apă prin pâlnia *B*. Apoi robinetele *G* ș D se închid, dar dopul *V* se deșurubează și prin acest orificiu se introduce un tub prin care se trece gazul. Pe măsură ce vasul *A* se umple cu gaz apa se scurge prin orificiul *V*. După umplerea completă a vasului *A* cu gaz (sau a unei părți din el), dopul *V* se înșurubează în pâlnia *B*, se toarnă apa și se deschide robinetul *G*. In această stare gazometrul este gata pentru lucru; este destul să se deschidă robinetul D, pentru ca din el să curgă un curent de gaz, care poate fi reglat cu ajutorul aceluiași robinet.

Oxigenul în stare gazoasă este incolor; lichid sau solid el este de culoare albastră deschisă. In stare solidă el este atras de magnet. Temperatura de topire a oxigenului este — 219°, temperatura lui de fierbere — 183°. In 100 volume de apă, se disolvă la 0° aproape 5 volume de oxigen, la 20° aproape 3 volume. Solubilitatea lui în apă are o importanță enormă pentru viață, fiindcă organismele, nu numai ale peştilor, dar şi ale animalelor de uscat, asimilează oxigenul, care le este necesar pentru respirație, numai sub formă disolvată (în cele din urmă, oxigenul intră în sânge numai după disolvarea lui în lichidul care acoperă pereții plămânilor).

Esența chimică a însăşi procesului de respirare, care duce lumii organice energia care îi este necesară pentru viață, constă în combinarea carbonului cu oxigenul.

Acest proces poate fi înfățişat sumar prin schema: $C+O_2=CO_2$. La animale ca şi la plante el decurge, din punct de vedere chimic, la fel. Totuşi la plante are loc în acelaşi timp şi procesul invers; absorbind acidul carbonic din aer, ele îl descompun sub influența razelor solare după schema $CO_2=C+O_2$; astfel oxigenul se întoarce în atmosferă şi carbonul foloseşte pentru desvoltarea organismului plantei; deci, ultimul proces este un proces de nutriție a plantelor. In total, cantitatea de oxigen eliminată de plante în timpul procesului de nutriție este aproximativ de douăzeci de ori mai mare decât oxigenul întrebuințat de plante pentru respirație.

Multiplele şi diversele procese de oxidare care au loc în natură, prezintă o analogie din punct de vedere chimic, cu respirația organismelor vii. Intr'un înțeles restrâns, prin oxidare se înțelege combinarea substanței cu oxigenul. Deoarece oxigenul este unul din cele mai active elemente chimice, el reacționează mai mult sau mai puțin energic cu aproape toate celelalte elemente. Dacă oxidarea decurge cu degajarea unei cantități însemnate de căldură şi lumină, această oxidare este de obiceiu numită *ardere*. Procesele de oxidare care decurg lent, se numesc, în funcție de caracterul substanței oxidate, *ruginire* (pentru metale), *putrezire* (pentru resturi organice) şi cel mai des pur şi simplu *oxidare*.

Toate procesele care se produc cu oxigenul din aer decurg mult mai energic cu oxigen curat. De exemplu, o surcică care arde înfundat în aer, se aprinde şi arde orbitor în oxigen. In afară de oxigen, dintre toate gazele incolore, numai protoxidul de azot dă un efect asemănător, dar acest gaz aproape că nu se întâlneşte în practică. Proba cu o surcea care arde înfundat este deseori întrebuințată pentru a dovedi că gazul experimentat este într'adevăr oxigenul.

Cea mai uzuală întrebuințare practică a oxigenului constă în obținerea cu ajutorul lui a unor temperaturi ridicate, necesare la topirea platinei, a cuarțului, etc. Aceste temperaturi se ating prin arderea diferitelor gaze combustibile (a hidrogenului, acetilenei, gazului de iluminat, etc.), amestecate cu oxigenul curat în loc de aer. Deosebit de răspândită este întrebuințarea oxigenului în amestec cu acetilena (temperatura flăcării aprox. 3500°C) pentru sudarea şi tăierea metalelor. In medicină inhalarea oxigenului pur se practică în cazurile de asfixiere cu mangal şi cu gaz de iluminat cât şi după narcoze şi de asemenea ca tratament pentru anumite boli de plămâni. In sfârşit, în ultimul timp s'au propus noi metode pentru o largă întrebuințare tehnică

a oxigenului (mai precis a aerului îmbogățit cu el) pentru intensificarea unui șir întreg de procese de producție, foarte importante pentru industriile metalurgice și chimice.

Faptul că oxigenul este foarte activ din punct de vedere chimic permite ca o cantitate mare din acest gaz, ca rezultat al diverselor procese de oxidare (în cea mai mare parte respirație și putrezire), să treacă tot timpul din starea liberă în combinații. Totuși, cantitatea de oxigen liber rămâne practic constantă, fiindcă diminuarea lui în atmosferă se compensează prin activitatea vitală a plantelor. Astfel, ciclul oxigenului în natură este determinat actualmente prin două scheme de bază : $C+O_2=CO_2$ (respirație, etc.) și $CO_2=C+O_2$ (nutriția plantelor). Acest gaz este legat într'o mare măsură numai cu un singur element — carbonul. Rolul oxigenului a fost mai important la formarea scoarței pământești, când, din cauza predominării lui cantitative cât și a marii lui activități chimice, oxigenul era elementul în legătură cu care se detemina istoria viitoare a tuturor celorlalte elemente.

§ 4. **Ozonul**. Este știut că molecula oxigenului normal este *biatomică*. Se pune problema dacă proprietățile lui s'ar fi schimbat, la o schimbare a atomicității moleculelor. Cum și era de așteptat, la această întrebare experiența a dat un răspuns afirmativ. In anul 1840 Schönbein a obținut o substanță gazoasă care constă din molecule triatomice O_3 și care se deosebește mult prin proprietățile ei de oxigenul obișnuit. Schönbein a denumit acest gaz : *ozon* (grecește „mirositor"), din cauza mirosului caracteristic. Astfel ozonul este o substanță simplă ; el pare să fie aceiași ca și oxigenul obișnuit și totuși altfel. Dacă un element poate să existe în câteva stări diferite, aceste stări se numesc *alotropice* pentru elementul respectiv. Prin urmare, ozonul este o stare alotropică a oxigenului.

In stare gazoasă, ozonul este de culoarea albastru deschis și în stare lichidă el devine albastru închis, iar în starea solidă aproape negru. Temperatura de topire a ozonului este de — 250°, temperatura de fierbere — 111°. In toate stările lui de agregare, ozonul devine explosiv prin lovire. Solubilitatea lui în apă este simțitor mai mare decât aceea a oxigenului ; în condiții normale, 100 de volume de apă dizolvă aproape 45 de volume de ozon.

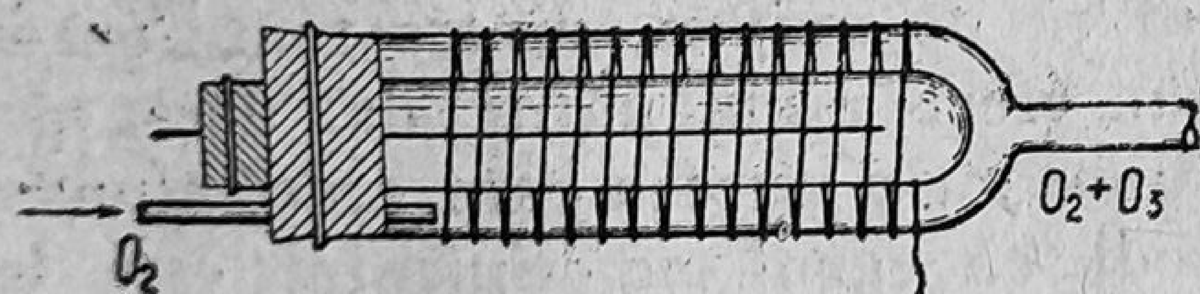


Fig. 16. — Cel mai simplu ozonator.

La suprafața pământului, ozonul se formează mai ales în timpul descărcărilor electrice și a oxidării unor substanțe organice. Astfel, cantități neînsemnate de ozon se găsesc de obicei în aerul pădurilor de conifere, unde rășina din pomi este supusă oxidării, cât și la malul mării, unde algele aruncate la mal se oxidează. O cantitate neînsemnată de ozon în aer are o influență favorabilă asupra sănătății omului, îndeosebi în cazul bolilor căilor respiratorii.

Ozonul se obține de obicei prin acțiunea așa numitelor descărcări luminescente (descărcare electrică fără scântei) făcută asupra oxigenului în stare gazoasă. In condițiile de laborator, aparatul întrebuințat pentru aceasta — *ozonator* — este arătat în fig. 16. Capetele firelor electrice sunt unite la polii bobinei de inducție de înaltă tensiune (bobina lui Ruhmkorff). Descăr-

carea luminescentă se produce în spațiul dintre pereții cilindrilor de sticlă interior și exterior. Oxigenul care iese din aparat conține câteva procente de ozon. Formarea ozonului este însoțită de micșorarea volumului, fiindcă după reacția $3O_2 = 2O_3$, din 3 volume de oxigen se obțin 2 volume de ozon.

1. Conținutul total de ozon din atmosferă, corespunde unui strat de gaz de 3 mm grosime (la presiune normală). Masa lui principală este concentrată în straturile înalte ale atmosferei (10—30 km), unde ozonul se formează din oxigen datorită acțiunii razelor ultraviolete din soare, cu o lungime de undă de aproape 2000 Å. Undele de lungime mai mare (aproximativ până la 3000 Å) provoacă dimpotrivă descompunerea ozonului. Astfel există în atmosferă un echilibru mobil între formarea și descompunerea ozonului; pentru menținerea acestui echilibru se cheltuiește aproape 5% din întreaga energie solară ce se îndreaptă pe pământ.

Oxigenul care se degajă la descompunerea prin curent electric (electrozi din Pt sau Au) a acidului sulfuric sau fluorhidric diluat, sau care se degajă prin acțiunea fluorului asupra apei cât și acel care se formează prin descompunerea diferitelor combinații de peroxizi, conține un procent mai multsau mai puțin însemnat de ozon. O metodă comodă pentru obținerea unor cantități mici de ozon o poate constitui încălzirea (în eprubetă), a persulfatului de amoniu cu acid azotic. De asemenea ozonul se formează parțial și la o oxidare lentă a fosforului, prin acțiunea H_2SO_4 concentrat asupra BaO_2, cât și în atmosfera din apropierea unei lămpi de cuarț cu mercur aflată în funcțiune.

Cel mai bun solvent pentru O_3 este tetraclorura de carbon; un volum din aceasta absoarbe aproape trei volume de ozon. Soluția are o frumoasă culoare albastru deschis.

2. Inhalarea unui aer puternic ozonat provoacă greață, dureri de cap, hemoragii nasale, inflamarea ochilor și greutăți la respirație. In concentrație foarte mare, ozonul poate deveni mortal, provocând paralizia căilor respiratorii. O ședere îndelungată în atmosfera care conține o concentrație de ozon de ordinul de mărime 1 : 1 000 000, provoacă o stare de iritație, senzație de oboseală și dureri de cap. La otrăviri cronice se produce treptat degenerarea mușchiului inimii.

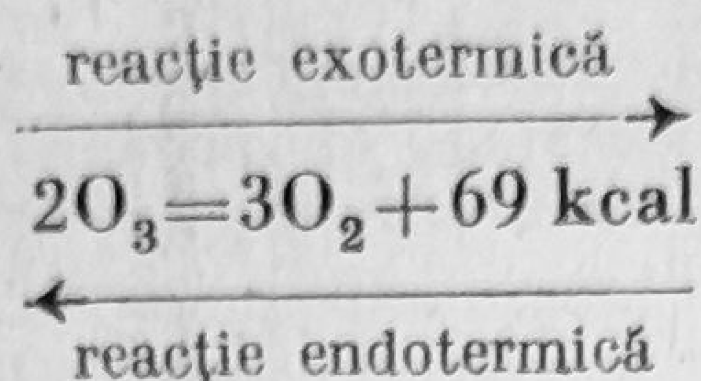
Ozonul dela sine se transformă relativ ușor în oxigen și această transformare este asociată cu o însemnată degajare de energie. Din contră, formarea ozonului din oxigen este legată cu absorbirea unei egale cantități de energie. O astfel de deducție decurge direct din principiul stabilit de Lomonosov conform căruia *la formarea unei substanțe oarecari se absoarbe* (*ori se degajă*) *o cantitate de energie egală cu aceea care se degajă* (*ori se absoarbe*) *la descompunerea ei în produsele inițiale.* Acest principiu este în fond un caz particular al unei legi naturale mult mai adânci formulată de Lomonosov, — **legea conservării și transformării energiei**: *energia nu ia naștere din nimic și nu dispare fără urmă, dar aspectele ei izolate pot trece unul în altul după proporții echivalente strict definite.*

Cu toate că în funcție de caracterul procesului și de condiții, energia poate fi degajată sau absorbită sub diferite forme — termică, electrică, luminoasă, etc.—totuși, în chimie, de cele mai multe ori avem de a face cu cea dintâi. Având în vedere echivalența ce o prezintă între ele diferitele forme de energie, toate celelalte pot fi de asemenea exprimate în unități de căldură (*calorii*[1]).

Reacțiile ce au loc cu degajare de căldură se numesc *exotermice*, iar reacțiile ce au loc cu absorbire de căldură se numesc *endotermice*. Degajarea sau

[1]) *Calorie mică* (cal) se numește cantitatea de căldură care este necesară pentru încălzirea cu un grad a unui g de apă; *caloria mare* (kcal), respectiv un kilogram de apă (1000 g). Deoarece prin schimbarea de temperatură căldura specifică a apei variază, mărimea caloriei este raportată la încălzirea apei dela 14,5° până la 15,5° C.

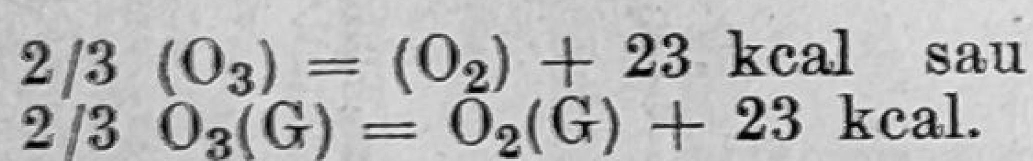
absorbirea unei cantități de energie poate fi introdusă în ecuația reacției și este de notat că aceasta se referă întotdeauna la cantitatea moleculelor-gram (sau a atomilor-gram) a substanțelor ce intră în ecuație. Astfel, pentru reacț a de formare și de descompunere a ozonului, căpătăm :



Ecuația arată că la descompunerea (cât și la formarea) a două molecule-gram de ozon (96 g) se degajă (ori absoarbe) 69 Kcal.

3. Trecerea substanțelor aflate în reacție dintr'o stare de agregare în alta, exercită o influență vizibilă asupra degajării ori absorbirii generale a energiei în procesul unei reacții chimice oarecare, fiindcă toate transformările de acest fel sunt prin ele însele legate de degajare ori absorbire de energie. Stările de agregare ale substanțelor ce intră într'o reacție cât și a produselor rezultate, se notează în *termochimie* (partea chimiei care se ocupă cu studiul căldurilor de reacție), în mod convențional, prin închiderea formulelor substanțelor solide din cazul reacției între acolade pătrate, pe cele lichide între acolade de formă oarecare (sau lăsându-le fără acolade), iar pe cele gazoase între acolade rotunde. O altă metodă des întrebuințată pentru fixarea stărilor de agregare, este folosirea literelor inițiale ale denumirilor lor — (S), (L), (G).

In afară de aceasta, ecuațiile termochimice se referă de obicei la o moleculă-gram a substanței rezultate. Astfel, reacția de mai sus se scrie termochimic în felul următor :



$$2/3\ (O_3) = (O_2) + 23 \text{ kcal} \quad \text{sau}$$
$$2/3\ O_3(G) = O_2(G) + 23 \text{ kcal.}$$

Dacă lipsesc indicații speciale referitoare la starea de agregare a substanțelor ce intră în ecuația termochimică, atunci se subînțelege că ele se găsesc în acea stare, ce corespunde condițiilor normale (temperatura camerei, presiunea atmosferică).

Acele combinații care se formează cu degajare de energie, se numesc *exotermice*, iar acelea care se formează cu absorbire de energie se numesc *endotermice*. Combinațiile endotermice asemănătoare ozonului au totdeauna tendința de descompunere, care este cu atât mai mare, cu cât sunt mai endotermice. Toate combinațiile endotermice sunt, prin urmare, mai mult sau mai puțin nestabile. Totuși, în genere, ele pot fi conservate un timp destul de îndelungat fiindcă, în condițiunile obișnuite, descompunerea are loc în majoritatea cazurilor în mod lent. Aceasta se referă și la ozonul propriu zis, atunci când el se găsește în amestec cu oxigenul. Dimpotrivă, ozonul pur este extraordinar de explosiv și de aceea manipulările cu acest corp sunt foarte periculoase.

Ozonul cedează ușor un atom de oxigen și este deci un *oxidant puternic*. Astfel prin acțiunea ozonului, aproape toate metalele (în afară de Au, Pt și Ir) se transformă în oxizii lor, sulfiții se oxidează în sulfați, amoniacul în acid azotic și azotos, etc. Sub influența ozonului, cauciucul se distruge extraordinar de repede ; multe alte substanțe organice (de exemplu alcoolul), în contact cu ozonul, iau foc. Această activitate oxidantă excepțional de puternică a ozonului este proprietatea lui chimică cea mai caracteristică.

4. Intrebuințarea practică a ozonului se bazează în întregime pe proprietățile lui de oxidare și se limitează în cea mai mare parte pentru distrugerea din apă, cu ajutorul său, a bacteriilor patogene, cât și a substanțelor vătămătoare și rău mirositoare din atmosfera teatrelor, spitalelor etc. In ultimul timp s'a proiectat, de asemenea, o eventuală folosire a aerului ozonat la ventilarea minelor. O cantitate comparativ mică de ozon se întrebuințează pentru albirea cerei și a fildeșului etc.

5. Determinarea calitativă a ozonului (în lipsa apei oxigenate, care dă o reacție asemănătoare), se face cu ajutorul hârtiei roșii de turnesol impregnate cu soluție de KJ. La acțiunea ozonului după reacția $2\ KJ + O_3 + H_2O = 2\ KOH + J_2 + O_2$ se formează KOH, care colorează hârtia în albastru și J_2 care poate fi determinat cu ajutorul soluției de amidon.

Pentru determinarea ozonului aflat în amestec cu vaporii de apă oxigenată, se poate întrebuința o hârtie impregnată cu soluție de $MnCl_2$. Această hârtie devine în prezența ozonului maro roșcată, pe când apa oxigenată nu reacționează asupra ei.

6. Determinarea cantitativă a ozonului se efectuează de obiceiu, trecând un anumit volum de gaz printr'o soluție de KJ, care conține borax (pentru crearea unui mediu slab alcalin). In aceste condițiuni ozonul se combină complet după reacția $KJ + O_3 = KJO_3$. Stabilind cantitatea iodatului de potasiu ce s'a format, se poate apoi calcula și cantitatea inițială de ozon.

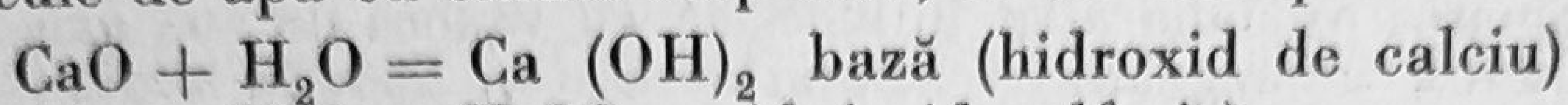
§ 5. **Clasele principale ale combinațiilor chimice**. Deja la sfârșitul veacului XVIII s'a schițat împărțirea elementelor chimice n două grupe: *metale* și *metaloizi*. Deosebirea dintre ele este izbitoare, în special după proprietățile fizice: luciul metalic, ductibilitatea, maleabilitatea, sunt de obiceiu caracteristice pentru primele și nu se observă la cele de al doilea. Totuși, nu aceste semne exterioare au servit drept criteriu principal pentru stabilirea grupei de care aparține un element sau altul. Drept criteriu de bază servește caracterul chimic al produselor care s'au obținut de pe urma oxidării elementelor respective.

Oxidul elementului respectiv se obține în urma combinării unei cantități de oxigen corespunzătoare valenței acestuia. Astfel, în general, se consideră oxid fiecare combinație a elementului cu oxigenul, care este formată după regulile valenței. Diferiți oxizi poartă diferite denumiri. Dacă elementul formează numai o combinație cu oxigenul, această combinație se numește *oxid*. Astfel Li_2O, MgO, Al_2O_3 sunt, respectiv, oxidul de litiu, oxidul de magneziu, oxidul de aluminiu. Dacă pentru un element se cunosc doi oxizi diferiți, atunci acela care conține relativ mai puțin oxigen, se numește de obiceiu *protoxid* și acela care conține mai mult oxigen se numește *oxid*. De exemplu: Cu_2O protox d de cupru, CuO — oxid de cupru, FeO—protoxid de fier, Fe_2O_3 oxidul de fier, etc. Oxizii la care unui atom al elementului îi revin doi sau trei atomi de oxigen sunt deseori numiți *bioxizi* sau *trioxizi*, de exemplu: NO_2—bioxid de azot, CrO_3—trioxid de crom, etc. In sfârșit, dacă elementul formează un număr mai mare de oxizi, atunci toți ceilalți sunt de obiceiu numiți *anhidride* ale acelor acizi ce se obțin prin acțiunea apei asupra lor. Ca exemplu poate să servească azotul la care sunt cunoscuți cinci oxizi: N_2O — protoxidul de azot, NO — oxidul de azot, N_2O_3 — anhidrida azotoasă, NO_2 — bioxid de azot, N_2O_5 — anhidrida azotică. Se întâlnesc și devieri dela nomenclatura indicată. De exemplu, combinațiile E_2O_3 se numesc câteodată *sesquioxizi*. In cazurile când elementul formează doi oxizi de tip EO și EO_2 (unde E este o denumire generală pentru element), cel dintâiu se numește de obicei *oxid*, cel de al doilea — *bioxid* (în

loc de protoxid și oxid). Exemplu : CO — oxid de carbon, CO_2 — bioxid de carbon.[1])

> *Exerciții* : 1. Cum vor fi denumiți oxizii următori : K_2O, SrO, Hg_2O, HgO, CoO, Co_2O_3?
> 2. Cum trebue să fie denumiți oxizii : SnO și SnO_2?

La reacția cu apă, oxizii metalici formează *baze*, cei ai metaloizilor *acizi*. Procesul în sine constă în combinarea unui număr mai mare sau mai mic de molecule de apă cu oxidul respectiv, ca de exemplu :



$CaO + H_2O = Ca\ (OH)_2$ bază (hidroxid de calciu)



$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ acid (acid sulfuric)

Denumirea bazelor se formează adăugându-se de regulă cuvântul hidroxid (conține în moleculă grupul hidroxil OH). De exemplu, Mg $(OH)_2$— hidroxid de magneziu, Ba $(OH)_2$ — hidroxidul de bariu, Cu $(OH)_2$ — hidroxidul de cupru, etc. In afara acestor denumiri, pentru unele din baze, se aplică și denumiri pur empirice. De exemplu hidroxidul de sodiu este deseori numit sodă caustică.

Cele mai numeroase baze nu sunt aproape de loc solubile în apă. Acelea care se disolvă bine (și anume NaOH, KOH), se numesc de obiceiu *leșii alcaline*.

In compoziția moleculei oricărei baze intră metalul și un număr anumit de radicali OH, în raport cu valența metalului. Știind că hidroxidul este monovalent, se poate ușor găsi valența metalului din formula bazei și invers, după valența metalului se poate stabili această formulă. Numărul hidroxililor ce se găsesc în moleculă determină *aciditatea* bazei. Astfel, NaOH — bază monoacidă, Mg $(OH)_2$ — bază biacidă, etc.

> *Exercițíi* : 1. Cum vor fi denumiți : $Al(OH)_3$, $Fe(OH_3)$ și $Fe(OH)_3$?
> 2. Formula hidratului de bismut este $Bi(OH)_3$. Care este valența bismutului în această combinație?
> 3. Care vor fi formulele hidraților de litiu și de cadmiu, dacă este cunoscut că litiul este monovalent și cadmiul bivalent?

Denumirile acizilor derivă din denumirile acelor elemente din care provin. De exemplu : H_2CrO_4 — acidul cromic, H_3BO_3 — acid boric, etc. Dacă elementul dat formează doi acizi, atunci denumirile lor se deosebesc prin terminațiile respective : în acidul care conține mai mult oxigen, denumirea se termină cu *ic* sau *ică*, în acidul cu conținut mai mic de oxigen, denumirile se termină prin *os*. De exemplu : HNO_2 — acid azotos, HNO_3 — acid azotic, H_2SO_3 — acid sulfuros, H_2SO_4 — acid sulfuric, H_3AsO_3 — acid arsenios, H_3AsO_4 — acid

---

1. Nomenclatura de mai sus a fost creată anarhic și are multe defecte. In general nomenclatura combinațiilor anorganice poate fi socotită rațională numai atunci când pornește dela compoziția lor, deoarece numai în acest caz, unei substanțe oarecare îi corespunde o denumire bine determinată.

Pentru oxizi ar fi fost rațional de întrebuințat următoarele denumiri :

E_2O	EO	E_2O_3	EO_2
protoxid	oxid	bitrioxid	bioxid
E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4
bipentaoxid	trioxid	biheptaoxid	tetraoxid

arsenic, etc. Cu toate că majoritatea acizilor au în compoziția lor oxigenul, există totuşi unii care nu-l conțin. Acizii fără oxigen se denumesc, adăugând la denumirea elementului terminația *hidric*. De exemplu : HCl — acid clorhidric, H_2S — acidul sulfidric, (care este un acid slab), ş. a. m. d.

După cum se vede din exemplele de mai sus, moleculele tuturor acizilor conțin în compoziția lor hidrogen şi radicalul acid. Valența acestui radical se poate determina în majoritatea cazurilor direct după numărul atomilor de hidrogen din molecula de acid. Valența unui anumit metaloid, care formează un acid fără oxigen, se deduce de obicei direct din formulă ; în acizii care conțin oxigen, valența poate fi găsită luând în considerație faptul că hidrogenul este aici aproape totdeauna legat direct de oxigen. Numărul atomilor de hidrogen ce pot fi înlocuiți de către metale determină *bazicitatea* acidului. Astfel acidul azotic este monobazic, cel sulfuric — bibazic, etc.

Exerciții : 1. Cum vor fi numiți acizii H_3PO_3 şi H_3PO_4 ?
2. Care este valența radicalului acid PO_4 ?
3. Care este valența fosforului în H_3PO_4 ?
4. Care este bazicitatea următorilor acizi : HCl, H_2S, H_3PO_4 ?

Reacția dintre o bază şi un acid (*reacție de neutralizare*) dă naştere la o sare şi apă, ca de exemplu :

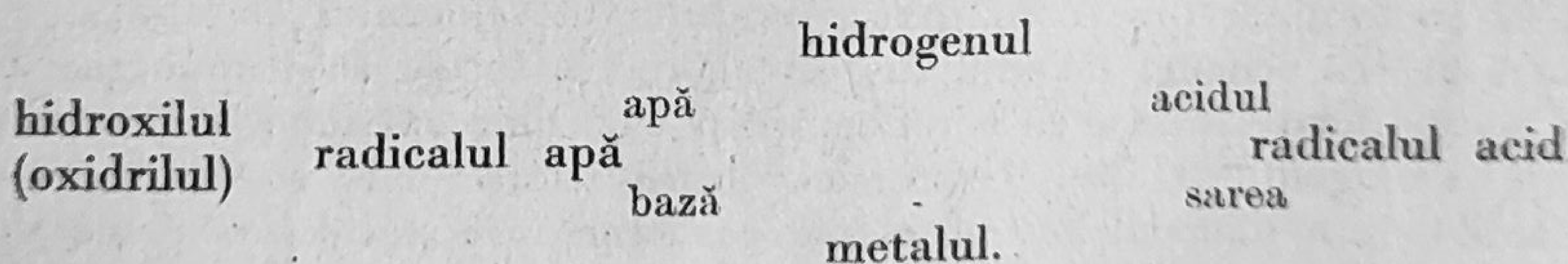


$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\ H_2O.$$

Molecula de *sare* conține, prin urmare, în compoziția ei, metalul şi radicalul acid. Cunoscând valența unuia şi a altuia, se poate stabili uşor formula sării. Invers, într'o formulă dată şi cu valența unuia din componenți cunoscută, se poate stabili uşor valența celui de al doilea component.

Denumirile sărurilor derivă dela denumirile acizilor şi ale metalelor din care ele se formează. Exemplu : KNO_3—nitratul de potasiu, $CaSO_4$ — sulfatul de calciu, NaCl — clorura de sodiu, etc. Sărurile hidrogenului sulfurat se numesc sulfuri : FeS — sulfură de fier, etc. In genere se întrebuințează în nomenclatura sărurilor denumirile latine ale elementelor care formează radicalii acizi. După această nomenclatură vom avea : KNO_3 — nitrat de potasiu, $CaSO_4$ — sulfat de calciu, NaCl — clorură de sodiu, FeS — sulfură de fier, etc.

Relațiile între compoziția sărurilor, a acizilor, a bazelor şi a apei, sunt redate de schema de mai jos :

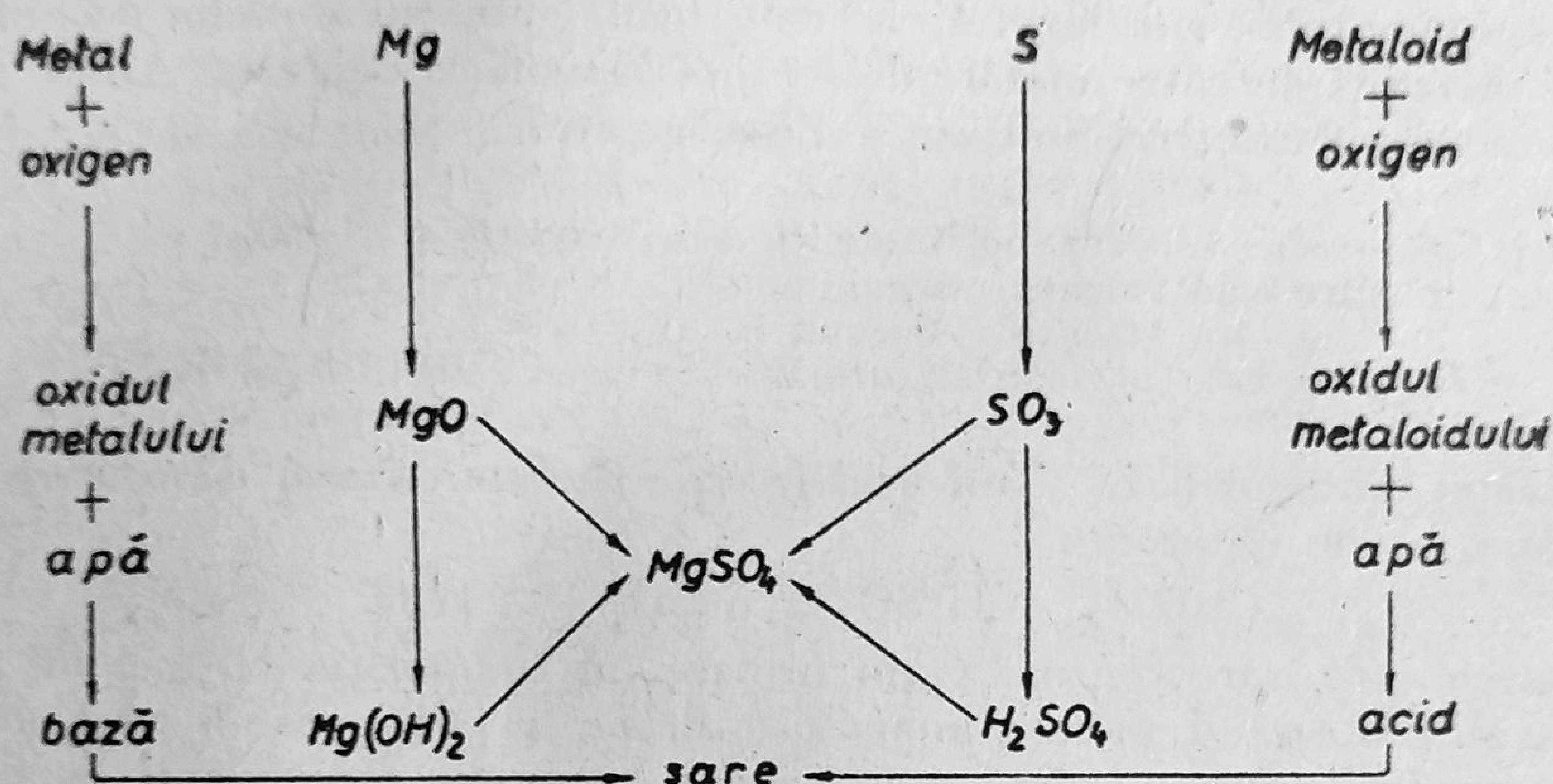


Atunci când nu se ia destul acid pentru neutralizarea bazei, o parte din hidroxilii ei rămân neînlocuiți de radicalii acizi. Sărurile care se formează atunci şi care conțin în compoziția lor radicali hidroxili, se numesc *bazice*. De exemplu : $Al(OH)SO_4$ — sulfat bazic de aluminiu, Bi $(OH)_2NO_3$ — nitrat bazic de bismut, etc. Dimpotrivă, în lipsa bazei se pot forma săruri *acide*, în compoziția cărora se mai găseşte hidrogen neînlocuit încă de metal. De exemplu : $NaHSO_4$ — bisulfatul de sodiu, $KH_2\ PO_4$—fosfat acid de potasiu, etc. Este evident că sărurile

bazice pot să existe numai la baze poliacide și sărurile acide numai la acizii polibazici.

Exerciții : 1. Să se stabilească formulele sulfatului de litiu și a nitratului de cadmiu.
2. Cum vor fi denumiți $MgSO_3$, $Sb(OH)Cl_2$, $CaHPO_4$?
3. Să se stabilească formulele structurale ale $Al(OH)SO_4$ și $Bi(OH)_2NO_3$.

Cele expuse relativ la produsele de oxidare a metalelor și metaloizilor se pot ilustra prin schema următoare :



Această schemă a fost elaborată încă la sfârșitul veacului XVIII. Cu ajutorul ei au fost clarificate raporturile dintre diferite clase de substanțe și ea a jucat prin aceasta un rol mare și pozitiv în desvoltarea chimiei. Totuși chiar schema de mai sus a frânat parțial această desvoltare, prin faptul că ea era socotită universală și indispensabilă în toate cazurile. Această influență de frânare apare în deosebi în evidență, cu ocazia părerilor despre natura chimică a clorului. Mult timp clorul nu a fost recunoscut ca element independent, ci a fost socotit ca oxid al unui element ipotetic „muriu". Acest lucru s'a întâmplat exclusiv din cauza imposibilității de a se explica în alt fel proprietățile acide ale acidului clorhidric, deoarece în concordanță cu schema, *fiecare* acid trebuia să se formeze prin combinația oxidului metaloidului cu apa.

Cu toate că schema de mai sus este corectă, totuși ea trebue să fie considerată actualmente numai ca o reflectare a cazurilor extreme a reacțiilor elementelor cu oxigenul și apa. Grație desvoltării științei care se ocupă cu structura atomilor și a moleculelor, problema caracterizării metalelor și metaloizilor poate fi acum tratată mult mai adânc și mai general.

§ 6. **Substanța pură**. O problemă deosebit de importantă din punct de vedere practic, care se pune totdeauna în diferitele lucrări chimice, este problema *purității* substanțelor cu care se lucrează. Stabilind, de exemplu, prin analiză chimică, compoziția unei substanțe cu foarte multe impurități, căpătăm ca rezultat cifre care ne duc la o formulă incorectă. De asemenea în studiul reacțiilor chimice, este ușor să se ajungă la concluzii absolut greșite, adică să se capete o reprezentare absolut falsă despre proprietățile elementelor ce intră în reacție. Pre-

zența impurităților în unele combinații chimice (de exemplu, în preparatele farmaceutice), poate să ducă la otrăviri, etc. Din exemplele date reiese în mod evident că substanțele întrebuințate pentru lucrările chimice trebue să fie suficient de pure.

Controlul purității unei substanțe oarecare se poate face prin două căi: pornind dela compoziția ei sau dela proprietățile ei. In practică se întrebuințează de cele mai multe ori paralel ambele căi, fiindcă rezultatele lor se completează reciproc.

Principial, cea mai simplă (dar nu totdeauna ușor realizabilă) metodă a controlării purității unei substanțe, pornind dela compoziția ei, este analiza cantitativă: când conținutul procentual găsit al elementelor se apropie cât mai mult de cel obținut prin calculație după formula moleculară, aceasta indică de obicei absența unor cantități prea mari de impurități în substanța experimentată. Totuși, întrucât fiecare analiză este inevitabil legată de anumite inexactități, chiar și cele mai favorabile rezultate nu dau încă posibilitatea de a vorbi despre o lipsă totală de impurități. Caracterul acestora se poate în cea mai mare parte stabili dinainte, pornind dela natura combinației cercetate și dela metoda de preparare. Lipsa sau prezența unor anumite adausuri (și de asemenea conținutul cantitativ), se poate stabili cu ajutorul unor probe speciale. In aceasta și constă metoda cealaltă, metoda de control a purității substanței pornind dela compoziția ei, care este și cea mai întrebuințată în practică.

La baza controlului purității substanțelor după proprietățile lor, stă legea proprietăților constante (Proust 1806): proprietățile substanței pure nu depind de proveniența ei, și de prelucrarea ei anterioară. Această lege este strict respectată numai în cazul gazelor și al lichidelor. La substanțele solide, însă, poate să aibă loc o anumită schimbare a proprietăților în funcție de prelucrarea anterioară. Deaceea, în aplicarea ei la substanțele solide, legea proprietăților constante trebue aplicată cu o anumită prudență.

Proprietățile cele mai adecvate pentru controlul purității substanțelor sunt acelea, care pot fi măsurate și exprimate numeric. Cunoscând un număr precis de constante ce caracterizează o substanță oarecare, putem pe baza legii proprietăților constante să ne așteptăm ca orice probă din aceeași substanță să aibă aceleași constante cu condiția ca mostra să fie destul de pură. De aici reiese că pentru controlul purității unei substanțe trebue determinate anumite constante și rezultatele obținute comparate cu datele deja existente ale unei probe pure, tip. In practică se stabilesc de cele mai dese ori constantele următoare: greutatea specifică, temperatura de topire și temperatura de fierbere.

Deoarece greutatea specifică reprezintă greutatea unei unități de volum, aflarea ei se reduce la cântărirea volumului bine determinat din substanța cercetată. In cazul gazelor, rezultatele se exprimă de obicei prin greutatea unui litru (în condițiuni normale), în cazul substanțelor lichide sau solide, prin greutatea unui centimetru cub (la temperatura cadrului experienței).

1. Cântărirea gazelor poate fi efectuată în orice vas al cărui volum se cunoaște exact. Pentru stabilirea greutății specifice a substanțelor lichide și solide, se întrebuințează de obiceiu un vas special — *picnometrul*. Cea mai simplă formă a acestuia (fig. 17) este un balon prevăzut cu un dop de sticlă șlefuit, cu un tub capilar în interior, cu ajutorul căruia se poate controla, dacă volumul din interiorul picnometrului rămâne constant. Volumul aparatului, inclusiv tubul capilar, se stabilește prin cântărirea lui cu apă.

Stabilirea greutății specifice a lichidului cu ajutorul picnometrului se reduce la o simplă cântărire în picnometru. Cunoscând greutatea și volumul picnometrului, se poate ușor găsi greutatea specifică a lichidului experimentat. In cazul unei substanțe solide se cântărește mai întâiu picnometrul parțial umplut cu substanță, ceea ce dă greutatea probei luate pentru experimentare. După aceea, picnometrul se completează cu apă (sau cu un alt lichid cu o greutate specifică cunoscută și care nu reacționează cu substanța cercetată) și se cântărește din nou. Diferența dintre aceste două cântăriri permite stabilirea părții de volum care nu este umplută cu lichid, adică volumul probei luate spre experimentare. Acum este ușor de găsit greutatea specifică căutată.

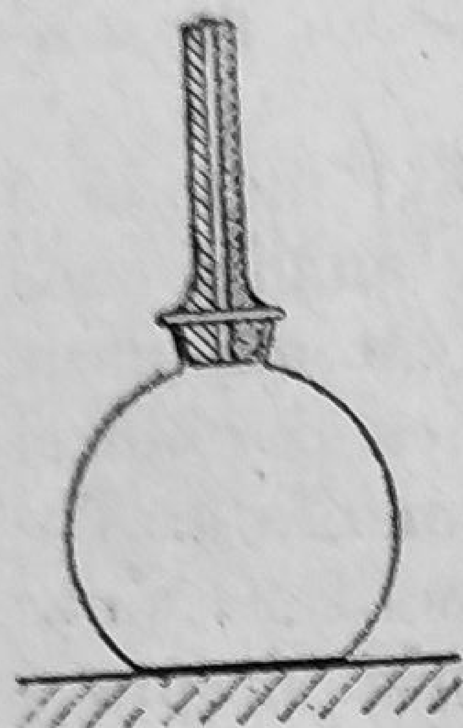


Fig. 17. — Picnometrul.

2. Pentru determinări rapide, dar nu prea exacte, ale greutăților specifice ale lichidelor, în loc de picnometru se întrebuințează deseori areometrul (fig. 18). Acesta este un plutitor de sticlă cu o scară gradată direct în greutăți specifice, care se cufundă în lichidul examinat. Citirea se face după punctul scării care se găsește la nivelul lichidului. In laboratoare se găsește de obiceiu o garnitură întreagă de areometre pentru diverse intervale de greutate specifică.

3. In industrie, greutățile specifice ale lichidelor sunt des exprimate direct în așa numitele *grade Beaumé* (Bé). Areometrele în aceste cazuri sunt calibrate cu scări corespunzătoare.

Există anumite variante ale scării Beaumé aplicabile pentru lichidele mai grele (A) și mai ușoare (B) decât apa. Pentru trecerea dela valorile cele mai des întrebuințate din aceste scării la greutatea specifică la 17, 5° (d) și invers sunt folosite următoarele formule :

$$A.d = \frac{144,3}{144,3 - Bé^0} \quad \text{și} \quad Bé^0 = 1413 - \frac{144,3}{d}$$

$$B.d = \frac{140}{Bé^0 + 130} \quad \text{și} \quad Bé^0 = \frac{140}{d} - 130$$

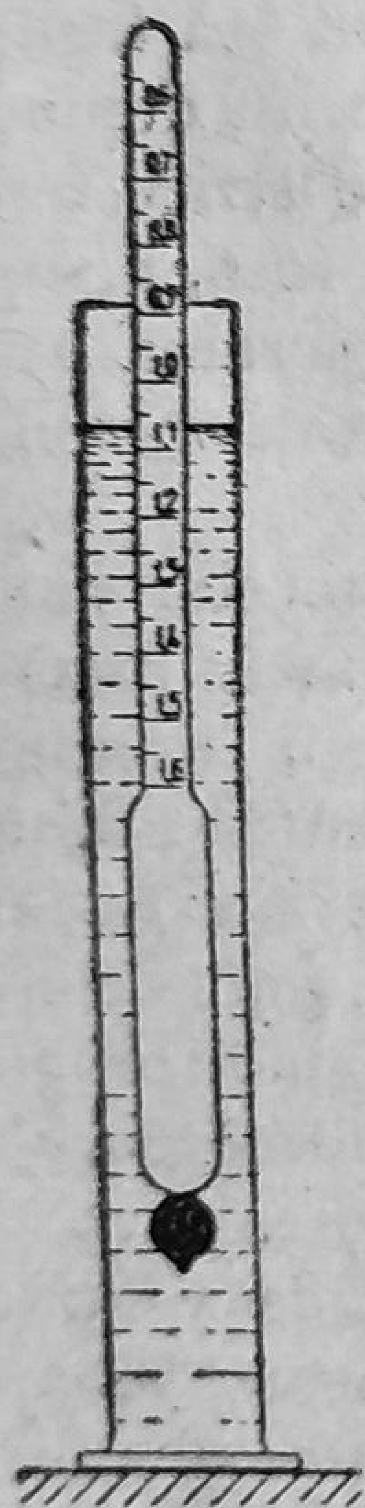


Fig. 18. Stabilirea greutății specifice cu areometrul.

Temperatura la care se produce trecerea unei anumite substanțe din stare solidă în stare lichidă sau invers, scade simțitor în majoritatea cazurilor, din cauza impurităților pe care le conține substanța respectivă. De aceea această determinare poate servi ca o bună metodă de control a purității probei experimentate. In practică se poate merge pe două căi, pornind dela starea solidă sau dela cea lichidă. In primul caz se stabilește *punctul de topire* a substanței cercetate, în al doilea caz se stabilește *punctul de solidificare* (de congelare) a substanței. Deoarece rezultatul ambelor determinări trebue să fie unul și acelaș, alegerea metodei depinde de ușurința folosirii ei. De obicei este mai comodă stabilirea punctului de topire.

4. La determinarea temperaturilor de topire ale substanțelor cu un punct de topire destul de scăzut, este întrebuințată de cele mai dese ori aparatura arătată în fig. 19. Substanța cercetată este pulverizată în mojar și pulberea obținută se îndeasă în capătul unui tub capilar de sticlă A, închis la flacără la un capăt. Acest tub capilar este fixat print'un inel de cauciuc la partea de jos a unui termometru, care se cufundă într'un pahar cu un lichid transparent cu punct de fierbere ridicat. Apoi paharul este încălzit încet cu flacăra mică a unui bec, mișcând încontinuu de jos în sus amestecătorul inelar B și observând starea substanței din tubul capilar. Imediat ce conținutul capilarului devine transparent, trebue notată temperatura indicată de termometru. Aceasta este chiar temperatura de topire a substanței experimentate.

Cu toate că punctul de fierbere este mai puţin sensibil la influenţa diferitelor impurităţi decât punctul de topire (congelare), totuşi el este foarte des întrebuinţat pentru controlarea purităţii substanţei. Acest control se poate face foarte simplu chiar în timpul procesului de purificare a lichidelor prin distilare (fig. 20), deoarece punctul de fierbere al lichidului *pur* trebue să rămână în cazul acesta tot timpul neschimbat. Din contră, la lichidele care conţin impurităţi, temperatura de fierbere în procesul de distilare se schimbă pe obicei mai mult sau mai puţin puternic. Astfel noi căpătăm aici simultan doi indicatori ai purităţii: mărimea temperaturii de fierbere şi constanta acestei temperaturi. Deoarece punctul de fierbere depinde mult de presiunea exterioară (coborându-se pe măsura scăderii acesteia) aceasta, în timpul distilării, trebue neapărat notată.

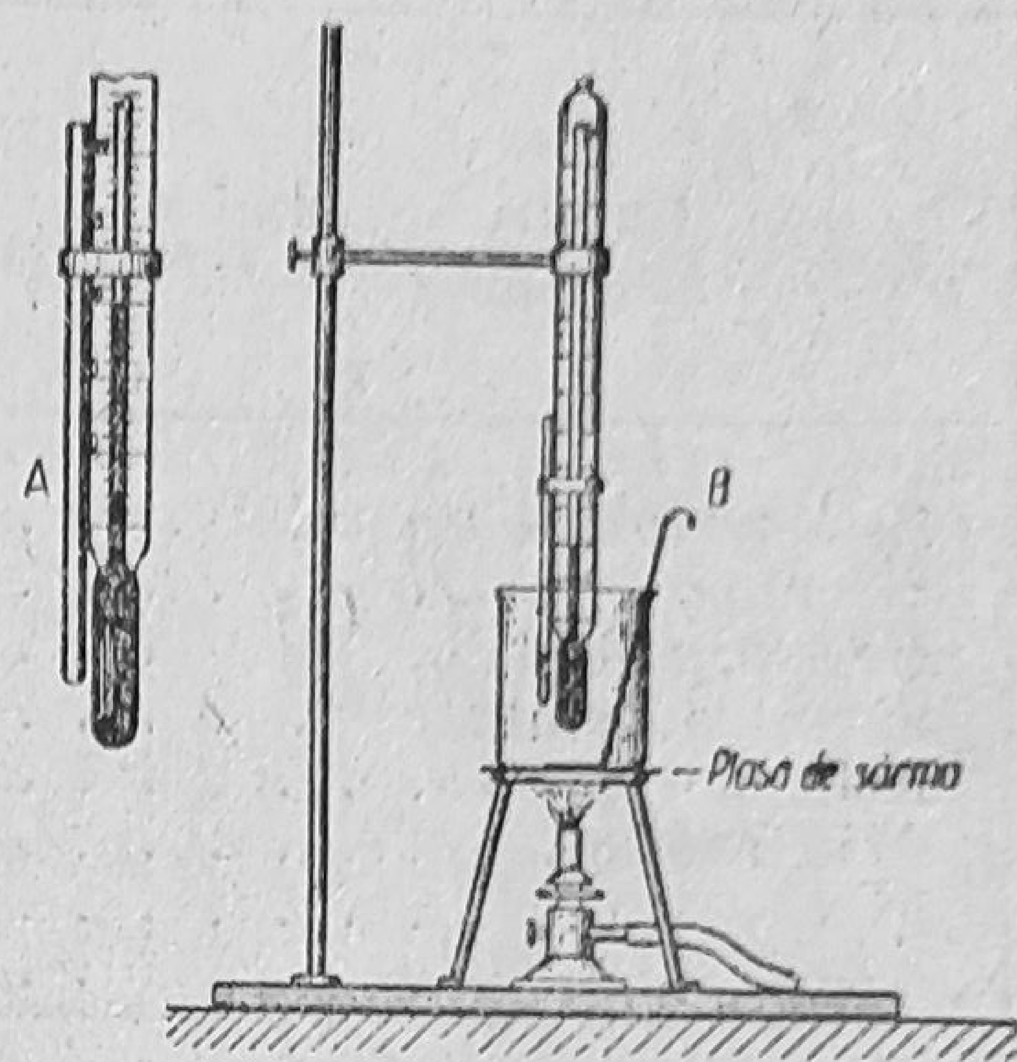


Fig. 19. — Determinarea punctului de topire.

5. La controlul purităţii substanţelor prin determinarea punctului de fierbere, trebue luată în consideraţie posibilitatea existenţei aşa numitelor amestecuri azeotrope lichide, adică a amestecurilor care fierb la o temperatură constantă şi fără să sufere vreo schimbare a compoziţiei lor. Cel mai cunoscut exemplu al unui astfel de sistem este amestecul azeotrop al alcoolului cu apa (96% alcool în volum). Amestecurile azeotrope se deosebesc de lichidele pure prin faptul că la schimbarea presiunii se schimbă nu numai temperatura lor de fierbere, dar şi compoziţia lor.

Dacă o anumită substanţă se comportă la o încercare corespunzătoare ca o substanţă pură, aceasta încă nu înseamnează că ea nu conţine deloc impurităţi. Intr'adevăr, fiecare metodă de control a purităţii se caracterizează printr'o sensibilitate determinată pentru anumite impurităţi. Indicaţiile de puritate ale probei experimentale, obţinute prin întrebuinţarea unei metode oarecare ne garantează, prin urmare, numai limita conţinutului unor anumite impurităţi pentru care metoda respectivă este sensibilă.

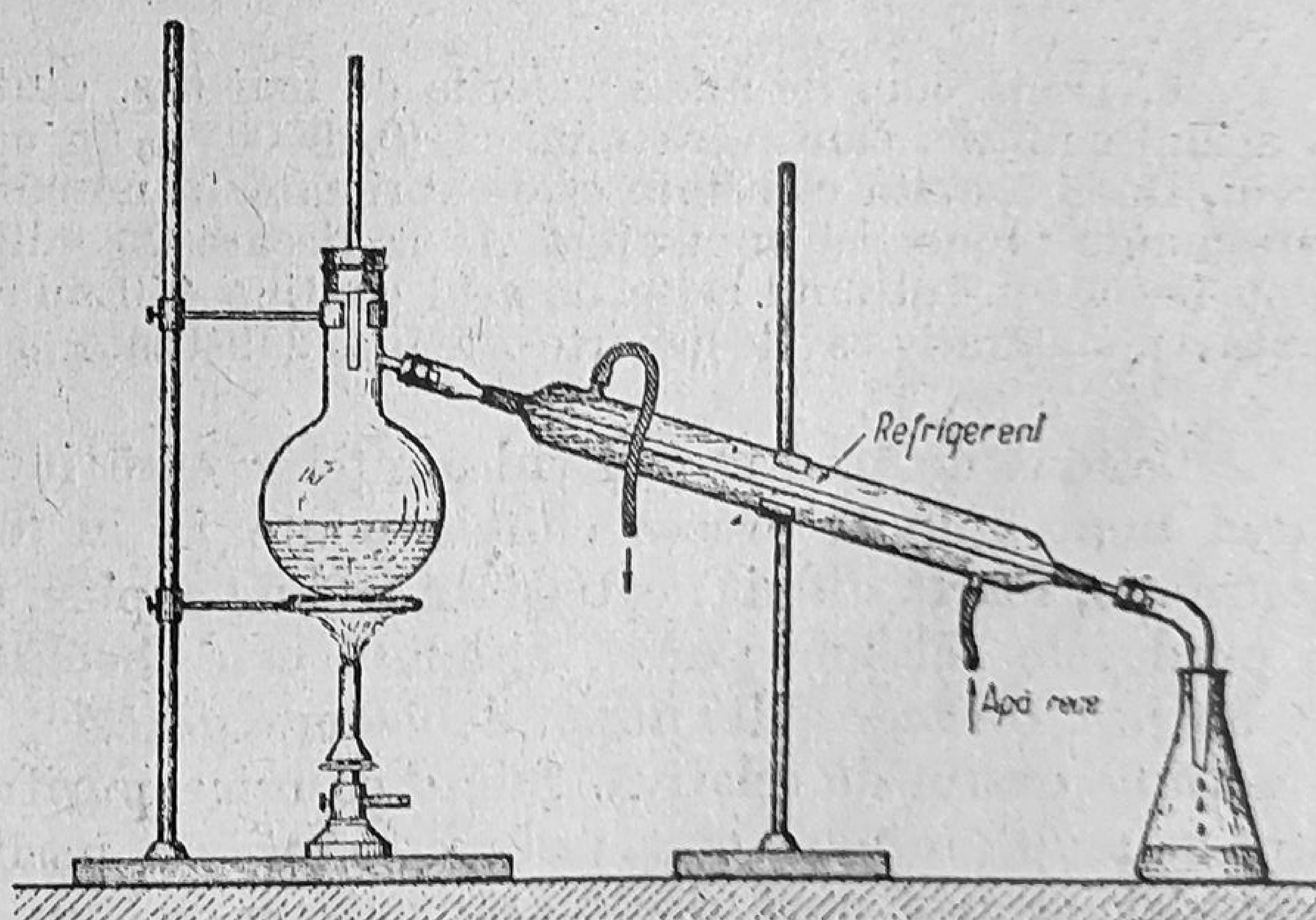


Fig. 20. — Instalaţie pentru distilarea unui lichid.

Din cele expuse mai sus, reiese că noi nu obţinem nicodată o substanţă absolut pură. Cu toate acestea, conţinutul de impurităţi la diferite mostre ale aceleiaşi substanţe poate fi foarte diferit. Pentru produsele fabricate în in-

dustria chimică, se întrebuințează denumiri speciale, care corespund unui anumit grad de puritate. Astfel, un produs care conține un număr nedeterminat de impurități, poartă denumirea de „tehnic". Pe măsura purificării substanței, aceasta poartă următoarele denumiri: „pură", „pură pentru analiză", „ch mic pură". Fiecăruia dintre aceste tipuri îi corespunde un conținut maxim de impurități admise. Iată care sunt cerințele de calitate pentru acidul sulfuric:

Impurități admise	Substanță pură	Substanța pură pentru analiză	Substanță chimic pură
Rest nevolatil (în total)	0,01	0,002	0,001
Seleniu	0,001	0,0005	0,0002
Metale grele (Pb, etc.)	0,0005	0,0005	0,0002
Săruri de amoniu	0,001	0,0003	0,0001
Acid clorhidric	0,0005	0,0002	0,0001
Acid azotic	0,0005	0,0002	0,0001
Fier	0,0003	0,0001	0,00005
Arsen	0,00001	0,000003	0,000003

Starea chimic pură este apropiată de acea limită de puritate până la care se poate aduce o substanță în condițiile unei producții industriale. Dacă este necesară o purificare și mai mare (care se cere numai pentru anumite cercetări științifice precise), aceasta se realizează în condiții de laborator. In asemenea caz, se întrebuințează o metodă deosebit de sensibilă (de exemplu, analiza spectrală).

6. După cum ne arată valorile de mai sus, dintre toate impuritățile specificate la acidul sulfuric, cantitatea minimă (0,000003% în cazul H_2SO_4), este admisă pentru arsen. Dacă această cantitate este exprimată în număr de particule, atunci reiese că ea corespunde proporției unui atom *As* la fiecare 25 milioane molecule H_2SO_4. In același timp fiecare m^3 al unui astfel de acid conține 440 miliarde de atomi As. Acest rezultat arată demonstrativ cât de departe este încă substanța „chimic pură" de cea absolut pură.

Gradul de puritate al substanțelor care intră într'o reacție pentru realizarea unui anumit proces chimic poate fi, în funcție de caracterul lui și de destinație, foarte diferit; câteodată trebue supuse unei purificări ulterioare chiar și produsele „chimic pure", altădată este absolut suficient de a avea produse „tehnice". De aceea, din punct de vedere practic, puritatea unei substanțe este o noțiune destul de relativă. Știind că orice purificare ulterioară a preparatului urcă cu mult prețul de cost, trebue, în măsura posibilului, evitată întrebuințarea materialelor mai pure decât este necesar pentru bunul mers al unei lucrări.

III. NOŢIUNI FUNDAMENTALE ASUPRA STRUCTURII INTIME A MATERIEI

§ *1*. **Realitatea atomilor şi moleculelor**. Atitudinea fiecărui savant față de cercetarea naturii este determinată de caracterul curentului filosofic, după care conştient sau inconştient este îndrumat acest cercetător „Oricât s'ar încăpățâna naturaliştii, ei sunt conduşi totuşi de filosofi". (Engels). Odată cu schimbarea sistemelor filosofice, ce domnesc printre savanţi, se schimbă şi interpretarea datelor experimentale şi însăşi direcția în care se desvoltă ştiința.

Curentul idealist care a cuprins ştiința la sfârşitul veacului XIX şi la începutul veacului XX, a cuprins şi domeniul de cercetare a chimiei; ea este influenţată de ideile aşa numitei şcoli „energetice", al cărui conducător a fost unul din cei mai renumiţi chimişti ai acelui timp, Wilhelm Ostwald. La baza filosofică a acestei şcoli a stat noţiunea abstractă despre energie ca ceva cu totul independent de materie. Materia însăşi este tratată nu ca „o realitate obiectivă care există în afară de conştiința noastră şi este reflectată prin ea" (Lenin), ci numai ca „o noțiune despre coexistența în spațiu a masei şi a greutății", „coeficientul în ecuația care redă procesele naturii". Ca o consecință a acestei teorii, elementele chimice nu reprezintă substanţe definite, ci forme ale energiei chimice.

Este evident că noţiunea despre existența reală a atomilor şi a moleculelor nu numai că este străină spritului şcolii energetice, ci este în contradicție directă cu bazele ei de plecare. Aceste particule misterioase, care nu pot fi văzute unul câte unul, măsurate şi cântărite, sunt declarate drept produsul unei imaginații grosolane şi înapoiate a naturaliştilor mai vechi, socotiți drept nişte vrăjitori şi făcători de minuni.

Cu toate că ideile lui Ostwald au influențat majoritatea savanților din timpul acela, totuşi nu toți au pierdut speranța în posibilitatea de a dovedi printr'un mijloc sau altul existența celor mai simple particule ale substanței. Unul din acești savanți a fost francezul Perrin, căruia îi şi revine în fond meritul unei confirmări experimentale directe a realității atomilor şi moleculelor.

Teoria cinetică a gazelor a deschis calea cercetărilor lui Perinr (*1908*) Conform acestei teorii numai o foarte mică parte a volumului gazului (în condiții normale circa 1/10000) este ocupată de molecule, acestea găsindu-se într'o mişcare neîntreruptă şi haotică. Fiecare moleculă suportă în fiece secundă câteva miliarde de ciocniri cu altele şi de aceea lungimea medie a drumului ei liber se măsoară numai în zecimi de milimicroni. In fig. 21 (foarte mărită) se arată drumul aproximativ al moleculei de gaz, conform teoriei cinetice.

Lovindu-se în drumul lor de un obstacol, moleculele exercită asupra aces-

tuia o presiune care reprezintă suma ciocnirilor moleculelor. Este evident că presiunea exercitată va fi cu atât mai mare cu cât se produc mai multe ciocniri în unitate de timp și cu cât este mai puternică fiecare dintre ele. Una dintre cele mai importante concluzii ale teoriei cinetice a fost faptul că la o temperatură dată, puterea medie de ciocnire, adică energia cinetică medie a moleculelor, nu depinde de natura lor; cu alte cuvinte, cu schimbarea masei moleculelor, vitesele lor se schimbă, astfel încât energia cinetică medie rămâne constantă. Prin urmare, dacă forța medie a ciocnirii este egală pentru toate moleculele, presiunea trebue să fie în funcție numai de numărul de molecule.

După cum știm, pe măsura îndepărtării dela suprafața pământului, presiunea aerului scade. De aici reiese că, pe măsura creșterii altitudinii, concentrația stratului de gaz devine mai mică. Această concentrație variază în raport cu masa moleculelor pentru o aceeași altitudine, deoarece influența gravitații se va manifesta cu atât mai puternic, cu cât masa este mai mare. Din această cauză, mai aproape de suprafața pământului vor predomina gazele mai grele, iar în straturile mai înalte ale atmosferei cele mai ușoare. Teoria cinetică ne oferă posibilitatea de a calcula variațiunile de concentrație în raport cu altitudinea, pentru particule de o anumită masă.

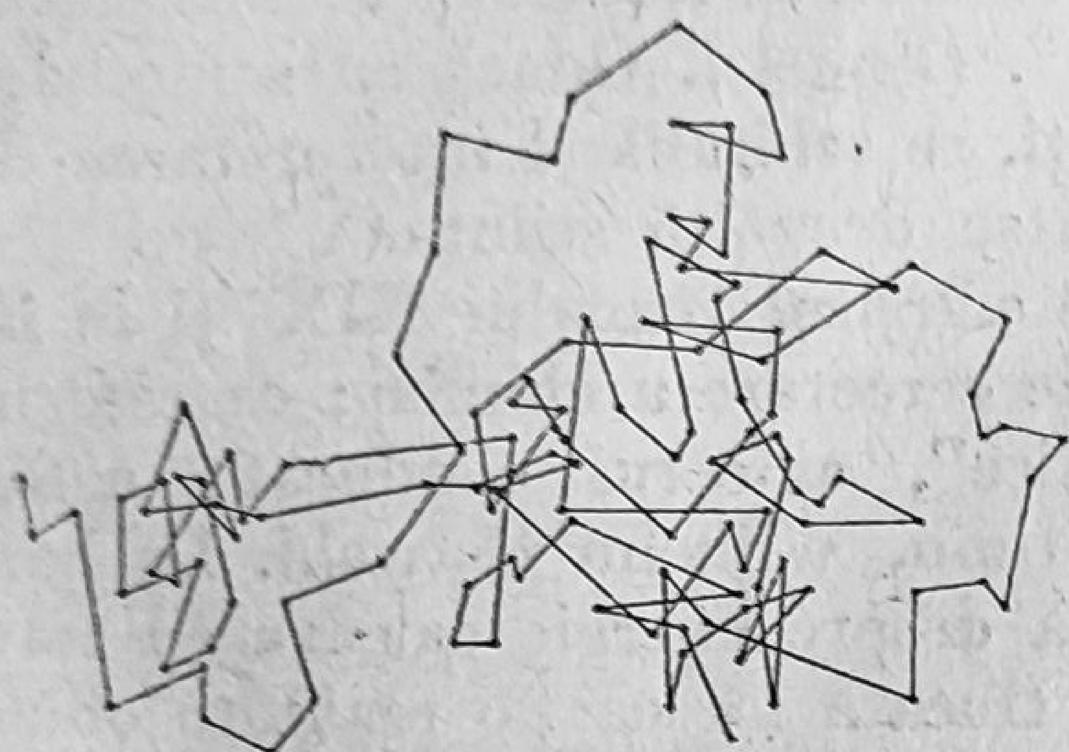


Fig. 21 — Drumul aproximativ al particulei de gaz

Este evident că, dacă s'ar putea demonstra exactitatea calculelor teoriei cinetice prin experiențe, ținându-se seama de comportarea fiecărei particule în parte, prin aceasta s'ar confirma teoria moleculari-atomică. Greutatea acestei confirmări constă tocmai în dimensiunile infime ale moleculelor. Perrin a înlăturat această dificultate, folosindu-se de particule mai mari.

Prin cercetări îndelungate și minuțioase, el a reușit să obțină, din anumite substanțe rășinoase, niște granule mici cu raze egale de dimensiunea unei zecimi de micron. Aceste particule se pot ușor distinge la microscop. Cunoscând raza lor și greutatea specifică a substanței întrebuințate pentru prepararea lor, se poate ușor calcula masa fiecărei granule (sfere). Fiind amestecate prin agitare cu apă (sau cu un alt lichid) într'un vas de sticlă, granulele umplu mai întâi întreg volumul vasului, stabilindu-se apoi, după sedimentare un anumit echilibru de repartizare (fig. 22).

Făcând, cu ajutorul microscopului *M*, numărătoarea pigmenților în unitatea de volum la diverse înălțimi, se poate controla, dacă aceste rezultate coincid cu cele ale teoriei cinetice.

1. Partea cea mai dificilă a acestei cercetări a fost prepararea granulelor de dimensiuni anumite. „Am fost nevoit — scrie Perrin — să prelucrez 1 kg de mastic, pentru a obține, după câteva luni, o fracțiune conținând câteva decigrame de granule cu diametrul apropiat de acea mărime pe care am dorit s'o obțin''. Experiențele însăși s'au efectuat în condițiuni foarte diferite: temperatura a variat dela -9^0 până la $+58^0$, viscozitatea mediului s'a schimbat în raportul de 1 : 330, masa granulelor în raport de 1 : 70000, etc.

Numărătoarea granulelor la diferite înălțimi se efectua într'un spațiu optic foarte

restrâns și se făcea o medie din foarte multe numerotări. De exemplu, la una din experiențele cu granule de mastic cu o rază de 0,21 μ, numărătorile s'au făcut la înălțimi de 5μ, 35μ, 65μ și 95μ dela fundul vasului. După teorie, raportul dintre numărul particulelor la aceste înălțimi trebuia să formeze în acest caz : 100 : 48 : 23 : 11. După efectuarea experienței au fost numărate în total 13 000 de sfere, în același timp rezultatele repartizării relative după înălțimi, au corespuns cu cifrele 100 : 47 : 23 : 12.

Coincidența rezultatelor lui Perrin cu cerințele teoriei cinetice, atât în ceea ce privește repartizarea particulelor după înălțime, cât și verificarea altor consecințe ce decurg din această teorie, s'a arătat a fi strălucită. După aceste experiențe, orice îndoială asupra realității moleculelor a dispărut. Astfel, în jurul anului 1910, teoria moleculаro-atomică a fost iarăși unanim recunoscută.

Cu mult înainte, în a doua jumătate a veacului XIX, au fost efectuate primele încercări pentru stabilirea greutății absolute și a dimensiunilor atomilor și moleculelor. Cu toate că era vădit imposibil de a cântări o moleculă separată, totuși teoria deschidea un alt drum, drum bazat pe legea lui Avogadro.

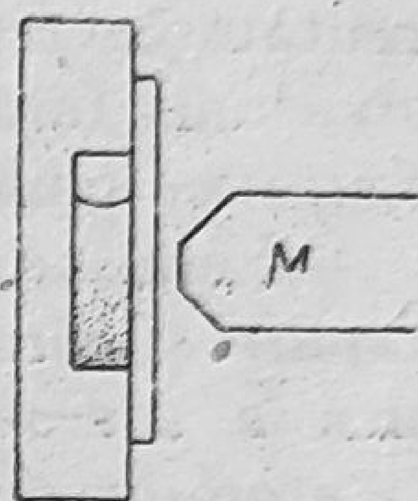


Fig. 22. — Schema experienței lui Perrin.

Intr'adevăr, dacă s'ar fi putut stabili numărul moleculelor conținute într'un oarecare volum de gaz determinat, atunci, știind că molecula gram ocupă un volum de 22,4 l, ar fi fost ușor de calculat greutatea fiecărei molecule. Cu alte cuvinte, trebuia stabilit într'un fel oarecare, numărul de molecule, dintr'o moleculă-gram — așa numitul *număr al lui Avogadro* (*N*). Cu toate că numerotarea directă a moleculelor este tot atât de imposibilă ca și cântărirea lor, numărul lui Avogadro intră totuși în multe ecuații din diversele capitole ale fizicii și poate deci fi calculat pe baza acestor ecuații. Este evident că, dacă rezultatele unor astfel de calcule, efectuate pe câteva căi diferite, ar corespunde, aceasta ar putea servi drept dovadă a exactității numărului găsit.

Rezultate de determinare a numărului lui Avogadro după diferite metode

Metoda	$N \cdot 10^{-23}$	Metoda	$N \cdot 10^{-23}$
Culoarea albastră a cerului . .	6,04	Fenomene radioactive . . .	6,04
Teoria radiației	6,05	Structura liniilor spectrale	6,08
Repartizarea particulelor după înălțime	6,05	Structura cristalelor	6,04
Sarcinile electrice ale particulelor	6,02	Tensiunea superficială a soluțiilor	6,00

Rezultatele determinării numărului lui Avogadro după diferite metode sunt date mai sus într'o tabelă comparativă. Din aceasta se vede că toate aceste date, cu toată diferența dintre metodele de determinare, sunt foarte

apropiate între ele. In momentul de față, numărul lui Avogadro se socotește la $6{,}02 \cdot 10^{23}$, sau aproximativ $0{,}6 \cdot 10^{24}$, adică 0,6 cvadrilioane. O anumită reprezentare despre imensitatea acestei mărimi poate fi căpătată pornind dela următoarea socoteală: dacă toată populația pământului (aproximativ 2 miliarde de oameni) ar începe să aleagă moleculele conținute într'o moleculă-gram și fiecare om ar alege o moleculă pe secundă, pentru îndeplinirea acestei munci ar fi necesari aproape 9 milioane de ani.

Cunoscând numărul lui Avogadro, se poate ușor găsi *greutatea absolută* a unei particule din oricare substanță. Intr'adevăr, greutatea absolută a unității de greutăți atomice (adică 1/16 din greutatea atomică a oxigenului) este egală cu $1/N$, adică $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. Inmulțind această greutate atomică și moleculară respectivă, se obține greutatea absolută a particulei examinate. Astfel, atomul de hidrogen (greutatea atomică 1,008) cântărește $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g. Această greutate ca reprezentare este aproximativ de atâtea ori mai mică decât greutatea unei fărâmituri, cam de câte ori greutatea unui om este mai mică decât greutatea globului pământesc.

Folosindu-ne de numărul lui Avogadro, putem de asemenea evalua *aproximativ* și dimensiunile atomilor (și moleculelor). De exemplu, greutatea atomică a sodiului este de 23 și greutatea specifică 0,97. Volumul ocupat de un atom-gram de sodiu (așa numitul *volum atomic*) este prin urmare egal cu $23 : 0{,}97 = 23{,}7$ cm³. Deoarece un atom-gram conține $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomi, fiecăruia îi revine $23{,}7/6{,}02 \cdot 10^{23} = 3{,}9 \cdot 10^{-23}$ cm^3 = 39 Å^3, ceea ce corespunde unui cub cu lungimea muchiei de 3,4 Å.

Intr'adevăr, este mai just a considera atomii nu drept cuburi, ci drept sfere și în acest caz determinarea razei atomului de Na prin metode mai exacte dă 1,86 Å. Razele altor atomi și molecule sunt exprimate de obiceiu în angströmi.

§ *2*. **Complexitatea structurii atomului**. Până la sfârșitul secolului trecut, fizica și chimia au avut puține puncte de contact. Abia în secolul XX a fost șters hotarul dintre aceste două științe. Domeniul lor comun, despre care Engels a scris încă în anul 1882 că „tocmai aici trebue așteptate rezultate mărețe", s'a completat cu discipline noi care s'au desvoltat în mod rapid și strălucit, chimia fizicală și fizico-chimia. Cu toate că începutul chimiei fizicale datează dela Lomonosov (anul 1752), această știință s'a format abia la sfârșitul veacului XIX și a avut ca obiect aplicarea metodelor fizice, teoretice și experimentale, la obișnuitele probleme chimice. Domeniul fizico-chimiei, știință care s'a desvoltat în întregime în secolul XX, cuprindea studiul structurii interne a atomilor, a moleculelor și al schimbării acestei structuri în procesul reacțiilor chimice.

Insăși ridicarea problemei despre structura internă a atomilor părea o aberație la începutul secolului XX. Fără să mai vorbim despre influența școlii „energetice", care predomina în acel timp, dar chiar și în conștiința savanților care apărau cu tărie punctul de vedere al teoriei atomice, s'a înrădăcinat într'atât părerea că atomii sunt ultimele părticele ale substanței, ce numai pot fi divizate sub nicio condiție, încât din această cauză a fost întârziată cu câțiva ani interpretarea justă a primelor descoperiri care demonstrau contrariul.

Este cunoscut că anumite substanțe, după ce au fost supuse acțiunii luminii, continuă să lumineze ele însești încă un timp oarecare. Acest fenomen se numește fosforescență. El poate fi studiat, dacă substanța experimentată, după ce a fost supusă acțiunii luminii, este lăsată să acționeze într'o cameră obscură asupra unei plăci fotografice. Studiind în acest fel diferite minereuri, Becquerel a constatat în anul 1896, că una dintre probe — și anume minereul de uraniu — impresionează o placă fotografică, fără să fie supus el însuși acțiunii luminii. Fiind interesată de experiențele lui Becquerel și continuându-le, Marie Curie și-a îndreptat atenția asupra faptului că acțiunea tuturor minereurilor naturale de uraniu asupra unei plăci fotografice este cu mult mai puternică decât aceea a oxidului lui în stare pură, cu toate că în oxid, conținutul procentual de uraniu este mai mare. Aceasta a făcut-o să presupună că minereurile de uraniu conțin în compoziția lor un element necunoscut, mai activ decât uraniul însuși. Ca rezultat al unei munci îngrijite și minuțioase, Marie Curie a reușit în anul 1898 să separe din minereul de uraniu, două elemente noi — poloniul și radiul. S'a constatat că amândouă acționează asupra unei plăci fotografice mult mai puternic decât uraniul.

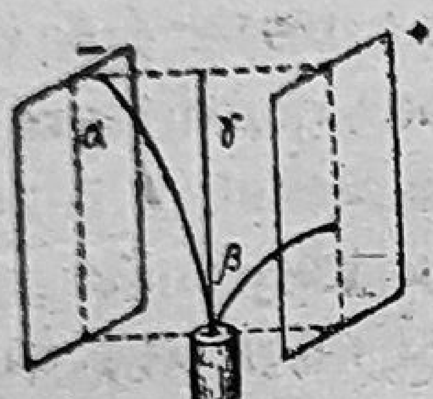


Fig. 23. — Resfirarea radiațiilor de radiu în câmpul electric.

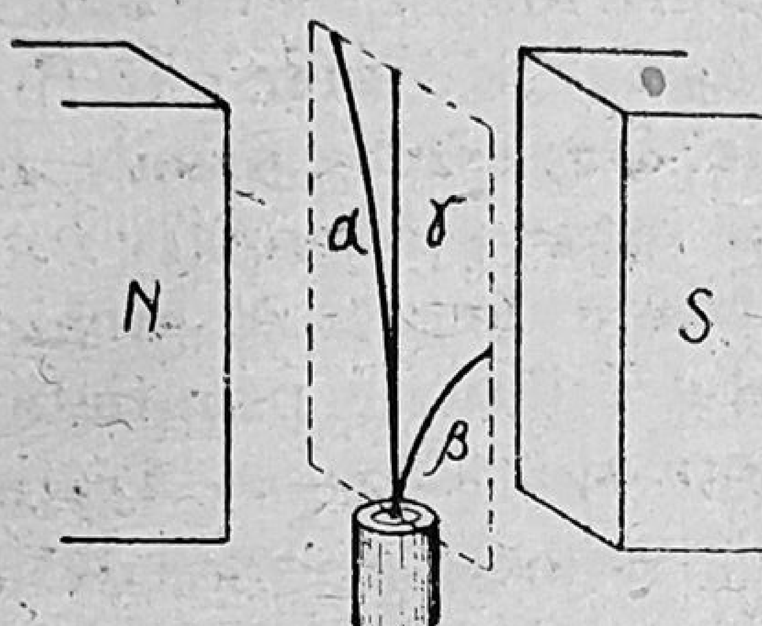


Fig. 24. — Resfirarea radiațiilor de radiu în câmpul magnetic.

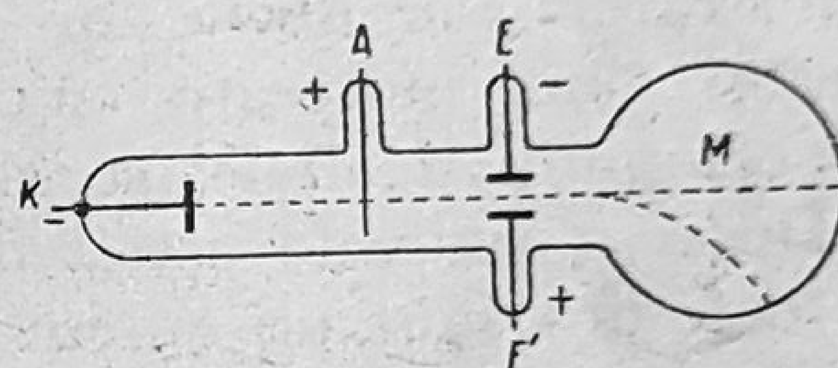


Fig. 25. — Schema instalației pentru cercetarea razelor catodice.

Fenomenul în sine a fost studiat ulterior, în deosebi asupra combinațiilor de radiu și a fost numit *radioactivitate*. Experiența a arătat că radioactivitatea unui anumit preparat se determină exclusiv prin conținutul lui în radiu și nu depinde de loc de felul combinației de radiu. De asemenea radioactivitatea preparatului nu depinde în mod practic de condițiuni exterioare: încălzire sau răcire, acțiune a luminii, a electricității, etc., ele nu au asupra ei nicio influență. Toate aceste fapte au determinat pe Rutherford și Soddy să emită în anul 1903 părerea, care era în contradicție totală cu toate părerile deja stabilite, că fenomenele radioactive se datorează *descompunerii spontane a atomilor* de radiu și a altor elemente radioactive. Astfel a fost pusă problema structurii intime a atomilor.

O cercetare foarte amănunțită a emisiunii radioactive a arătat că aceasta este foarte complexă. Dacă preparatul de radiu, închis într'o capsulă de plumb, impermeabilă pentru razele lui, prevăzută cu un orificiu în partea superioară, se găsește plasat într'un puternic câmp electric, atunci se vede că emisiunile sale se resfiră în trei părți componente, așa numitele raze alfa (α), beta (β) și gamma (γ) (fig. 23). Razele alfa deviază spre polul negativ;

ele sunt particule cu o rază relativ mare, încărcate cu electricitate pozitivă. Razele beta deviază mult mai mult în direcția opusă — spre polul pozitiv; ele sunt particule cu o masă foarte mică, încărcate cu electricitate negativă. In sfârșit, razele gamma sunt unde asemănătoare celor de lumină, însă de o lungime de undă mult mai mică. O acțiune analoagă unui câmp electric are și un câmp magnetic asupra acestor raze, resfirându-le tot în trei grupe (fig. 24). Toate aceste trei feluri de raze impresionează o placă fotografică, provoacă fosforescență unor substanțe, etc.

Cu mult înainte de descoperirea radioactivității era cunoscut, că la încălzirea puternică a diferitelor substanțe, în special a metalelor și de asemenea la luminarea lor cu raze ultraviolete, se produce la suprafața acestora electricitate negativă. Problema cu privire la natura acestei electricități a fost clarificată încă în anul 1879 prin experiența lui Crookes asupra așa numitelor raze *catodice*, care se formează la descărcarea electrică într'un spațiu cu aer rarefiat. In fig. 25 este arătată aparatura care se întrebuințează pentru studierea lor. Intr'un balon de sticlă, din care s'a scos aerul, sunt fixați anodul A și catodul K. In timpul descărcării, dela catod se răspândesc razele catodice, care trec parțial printr'o despărțitură îngustă spre anod, apoi printre două plăci metalice E și în sfârșit intră în spațiul M, unde pot fi identificate cu ajutorul fotografierii sau prin alte metode. Dacă între plăcile E s'ar crea un câmp electric, razele vor devia spre partea încărcată pozitiv; aceasta ne arată că ele însești sunt încărcate cu electricitate negativă. Schimbând condițiunile (forța câmpului și altele) se pot studia diferitele proprietăți ale acestor raze.

După o serie de astfel de experiențe, Crookes a ajuns la concluzia că razele catodice sunt un curent de particule cu o masă infimă și cu o sarcină electrică negativă. Această concluzie a fost confirmată prin cercetări ulterioare, când s'a dovedit că particulele pe care le degajă metalele încălzite sau iluminate sunt razele catodice și că razele β ale radiului și cele catodice sunt unul și același lucru. Aceste particule au fost numite *electroni*.

Inainte de lucrările asupra razelor catodice se socotea că cuantumurile de electricitate pot varia incontinuu. După aceste cercetări, savanții au început să adopte un punct de vedere contrar. Incepând din anul 1881, Stoney a dat o evaluare aproximativ justă a mărimii celei mai mici cantități de electricitate posibile. Această cea mai mică sarcină—„atomul de electricitate"—corespunde, după mărimea sarcinii, cu electronul. Teoria despre natura atomică a electricității, conform căreia fiecare sarcină electrică este egală cu un multiplu întreg al sarcinii electronului (e) cu semnul plus sau minus, este actualmente unanim recunoscută.

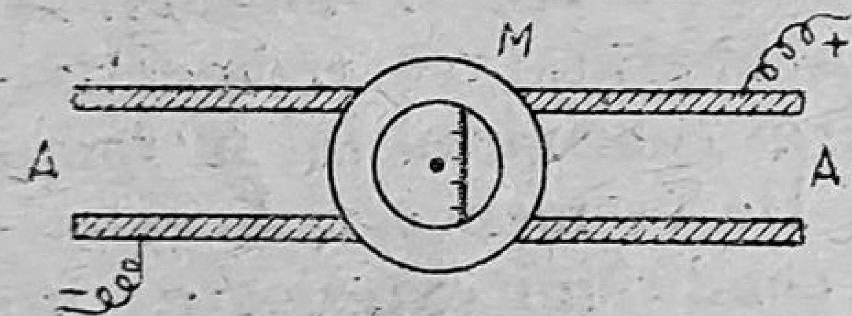


Fig. 26. — Schema experienței lui Millikan.

1. Determinări exacte ale sarcinii electrice a electronului au fost efectuate de Millikan în anul 1910 și apoi în anul 1917, metoda lui bazându-se pe observațiile asupra comportării într'un câmp electric a unor foarte mici picături de uleiu pulverizat.

Dacă se introduce în spațiul A (fig. 26) aer, care conține un mic număr de astfel de picături, se poate observa fiecare din ele printr'un microscop înzestrat cu o scară M. Picăturile lăsate în voia lor, sub influența gravității, cad cu atât mai repede, cu cât ele sunt mai grele. Prin urmare, după viteza căderii putem calcula greutatea unei picături anumite.

Dacă se îndreaptă acum un fascicol de raze catodice în spațiul A, o parte din electroni se așează pe picături și le încarcă cu electricitate negativă. Dacă nu ar fi existat câmpul electric, nu s'ar fi schimbat substanțial cu nimic comportarea picăturilor și ele ar fi continuat să cadă încet. Dimpotrivă, comunicând plăcii de sus o încărcare pozitivă suficientă și celei de jos o încărcare negativă suficientă, putem nu numai opri căderea picăturilor, dar să le și obligăm să se ridice în sus.

Să presupunem că la o tensiune oarecare a câmpului electric dintre plăci, o picătură oarecare nu se mișcă nici în sus, nici în jos. Aceasta înseamnă că forțe electrice echilibrează exact greutatea ei. Cunoscând tensiunea câmpului și greutatea picăturii, se poate calcula mărimea sarcinii ei.

Făcând o mulțime de observații de acest fel, la diferite tensiuni electrice și pentru diferite mărimi de picături, Millikan a constatat că sarcina picăturilor reprezintă întotdeauna un multiplu întreg (al unei unități minime sau este egal cu aceasta). Această variație în salturi a sarcinii prezintă prin ea însăși cea mai convingătoare dovadă a naturii atomice a electricității. Este evident că absorbirea ei de către picături a numai unui singur electron, condiționează valoarea minimă a sarcinii, iar absorbirea a doi, trei etc. va corespunde cu multiplii întregi de această încărcătură. Cea mai mică mărime a sarcinii corespunde, prin urmare, sarcinii unui electron. Cel din urmă este egal cu $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ unități electrice absolute. Cât este de mică această mărime, reiese din faptul că, pentru a obține un curent electric de intensitatea unui amper, trebue să treacă prin firul electric, în fiecare secundă, 6,25 trilioane de electroni.

Experiențele cu încălzirea și iluminarea metalelor arată că părțile atomului, care sunt cât mai ușor de eliminat, sunt tocmai electronii. Aceștia sunt încărcați negativ, pe când atomul în totalitatea lui este neutru, prin urmare în interiorul atomului însuși, sarcina negativă a electronilor trebue să se compenseze cu cea pozitivă.

Primul model atomic, propus de Thomson (anul 1904), era bazat pe concepția despre sarcina pozitivă a atomului repartizată egal în tot volumul atomului și neutralizată complet prin electronii amestecați în această „mare electricitate pozitivă". Acest model nu a putut fi supus unei lucrări detaliate deoarece a fost răsturnat prin lucrările lui Rutherford.

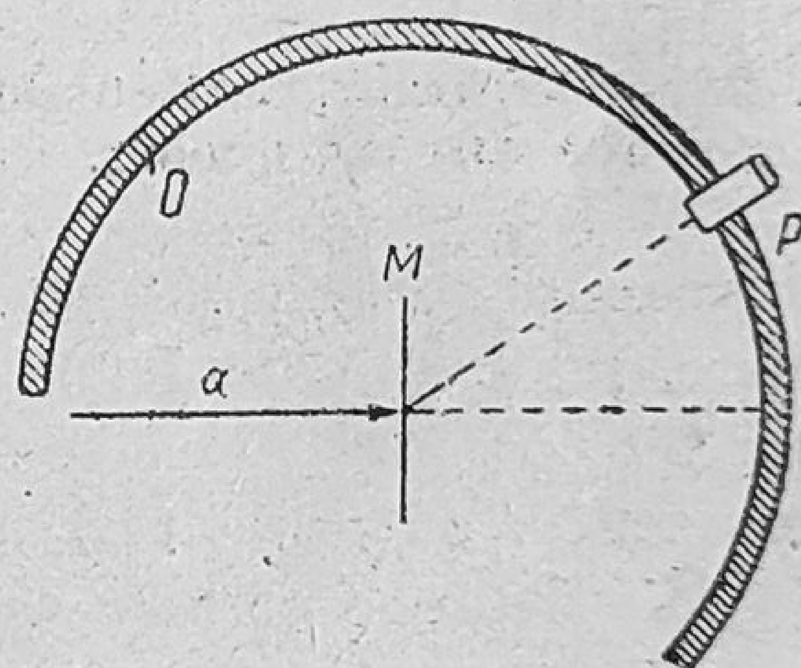


Fig. 27.— Schema experiențelor lui Rutherford.

Acest savant a făcut experiențe cu particulele. Masa fiecăreia este egală cu 4 unități de greutăți atomice (pe când masa electronului reprezintă numai a 1/1820 parte a unei astfel de unități). Sarcina acestor particule este pozitivă și mărimea ei absolută este egală cu dublul sarcinii unui electron. La descompunerea radioactivă, particulele α sunt emise cu o viteză inițială mare.

Schema experiențelor lui Rutherford este redată în fig. 27. Un îngust mănunchiu de particule α este îndreptat spre o foiță subțire de metal M. S'a putut observa comportarea lor ulterioară, mutând pe arcul D dispozitivul R, care înregistra particulele. S'a constatat că majoritatea particulelor α trec prin foiță fără să fie deviate, o parte deviază în diferite direcții și o parte neînsemnată, aproximativ 1 particulă la 8000—10000, revine aproape înapoi.

Rezultatele acestor experiențe, îndeosebi ricoșările particulelor, nu se pot explica din punctul de vedere al modelului lui Thomson. Intr'adevăr, particula care este emisă cu o mare viteză și care posedă o masă relativ mare, la o sarcină pozitivă dublă, poate fi aruncată brusc înapoi numai în cazul când

ea întâlnește în drumul ei un obstacol care posedă o masă mai mare și cu o sarcină pozitivă mare, concentrată într'un singur loc. Sarcina pozitivă repartizată în tot volumul atomului, după modelul lui Thomson, nu poate da, în niciun caz, astfel de deviații.

In afară de aceasta, fiecare particulă α, în drumul ei prin foița metalică, trebue să treacă printr'o mulțime de atomi, totuși ricoșări brusce se observă numai foarte rar. Această ultimă circumstanță ne face să presupunem de asemenea că spațiul din interiorul atomului nu este nicidecum umplut în întregime cu sarcini pozitive, ci, din contră, acestea sunt concentrate numai într'o foarte mică parte a întregului volum al atomului. Această parte a atomului cu sarcini pozitive, nucleul lui, s'a evaluat pe baza rezultatelor experimentale ale lui Rutherford, aproximativ în felul următor. Dacă s'ar presupune că un atom ar fi mărit până la dimensiunile unui aerostat, atunci nucleul lui ar avea dimensiunile unei gămălii de ac. De aceea, marea majoritate a particulelor α nu deviază prea mult din drumul lor rectilinear, cu toate că fiecare din ele trece în drumul ei printre multe mii de atomi.

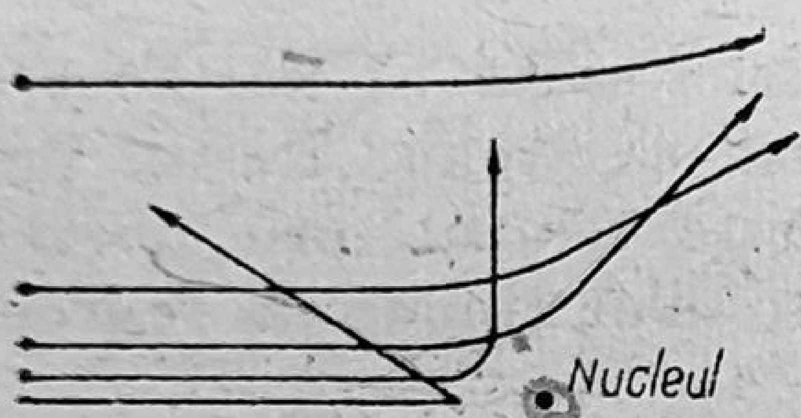


Fig. 28. — Devierile particulelor α provocate de nucleu.

Devieri suferă numai acele particule α care, după cum este arătat în fig. 28, trec în imediata apropiere a nucleului atomului care este în drumul lor și deci ricoșează numai acele particule care lovesc direct nucleul. Numărul relativ al acestor ricoșări dă posibilitatea de a se evalua dimensiunile nucleului.

Experiențele cu particulele α ne-au mai permis și evaluarea aproximativă a sarcinii pozitive a nucleului diferiților atomi. Intr'adevăr devierile particulelor α trebuiau să fie cu atât mai pronunțate, cu cât era mai mare sarcina pozitivă a nucleului. Rezultatele experiențelor și calculelor lui Rutherford au arătat că această sarcină este egală cu cea mai mică sarcină electrică înmulțită cu un număr care corespunde aproximativ cu *jumătatea* greutății atomice a elementului respectiv.

Bazându-se pe cercetările sale, Rutherford a propus în anul 1911 un model nou, așa numit „planetar", care asemăna atomul cu sistemul solar. In centrul lui trebuia să fie un foarte mic nucleu cu sarcină pozitivă, care conține în el aproape toată masa atomului. In jurul nucleului se situau electronii al căror număr se stabilea prin mărimea sarcinii pozitive a nucleului. Un astfel de sistem poate să se mențină în echilibru numai în cazul când electronii s'ar mișca, deoarece altfel ei ar fi căzut pe nucleu. De aceea electronii în atom trebue să se miște în jurul nucleului, cam la fel ca și planetele în jurul soarelui.

Justețea reprezentărilor lui Rutherford a fost în curând confirmată, prin experiențele ulterioare cu particule α și β când grație metodei lui Wilson am avut posibilitatea în anul 1911 de a vedea și fotografia și traiectoria lor. Această metodă se bazează pe faptul că la răcirea unui volum de aer saturat cu vapori, picăturile de ceață se formează aproape exclusiv în jurul particulelor străine din aer, îndeosebi lângă acelea încărcate cu electricitate.

Camera lui Wilson (fig. 29) are pe deasupra ei și în părți perete de sticlă iar dedesubt un piston. Indată ce aceasta se mișcă, aerul umed din cameră se răcește într'o oarecare măsură din cauza expansiunii. Dacă aerul a fost înainte

de experiență minuțios curățit de praf, nu se va observa o formare spontană de ceață. Altfel se prezintă lucrurile, dacă prin cameră trec particulele α și β. Aceste particule, ciocnindu-se cu electronii moleculelor întâlnite, formează astfel o mulțime de particule încărcate cu electricitate. In jurul acestora se strâng imediat picături de ceață, care indică clar toată calea parcursă de particulele α și β.

O particulă grea α, smulgând din moleculă un electron nu își schimbă traiectoria rectilinie. O deviere simțitoare a acestei mișcări poate să aibă loc numai atunci, când această particulă trece în apropierea unui nucleu atomic. Din contră o particulă ușoară β, smulgând electroni, suferă ea însăși o deviere importantă (în deosebi la sfârșitul drumului, când viteza ei se micșorează). In fig. 30 este reprezentată o fotografie după metoda lui Wilson, a extremităților traiectoriilor particulelor α și β, în fig. 31 — a două particule α. Drumul obișnuit este linia dreaptă, care se termină atunci, când viteza particulei α se micșorează într'atât, încât ea încetează să smulgă electroni din moleculele ce le întâlnește. Un drum în felul celui descris mai sus se întâlnește rareori în fotografiile făcute după metoda Wilson. Prima frântură, pe acest drum corespunde cu devierea particulei în urma trecerii ei în apropierea nucleului unui atom (vezi fig. 28), a doua frântură corespunde cu o ciocnire cu un alt nucleu printr'o apropiere mai mare. Numărătorile efectuate pe baza fotografiilor de acest fel au arătat că o particulă β trebue să treacă în medie printre 10000 de atomi ca să smulgă un electron dintr'unul din ei. Pe de

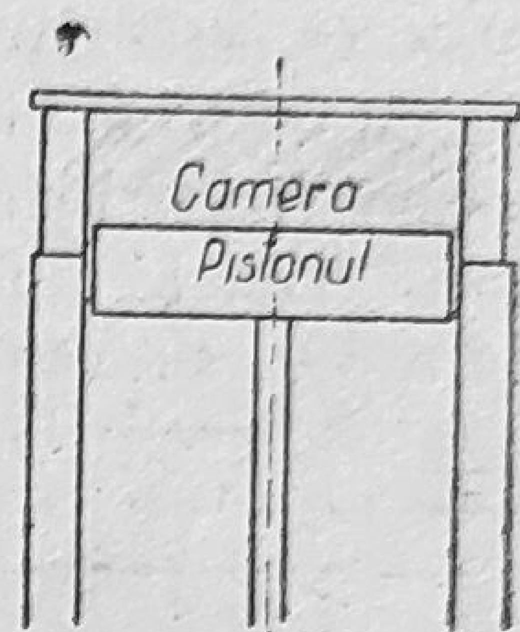
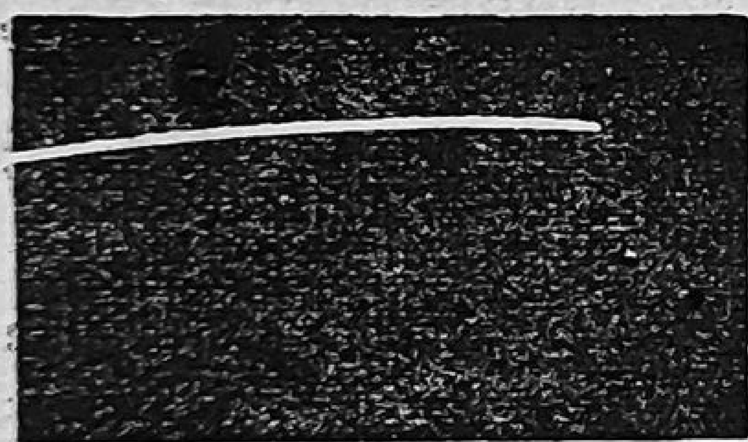
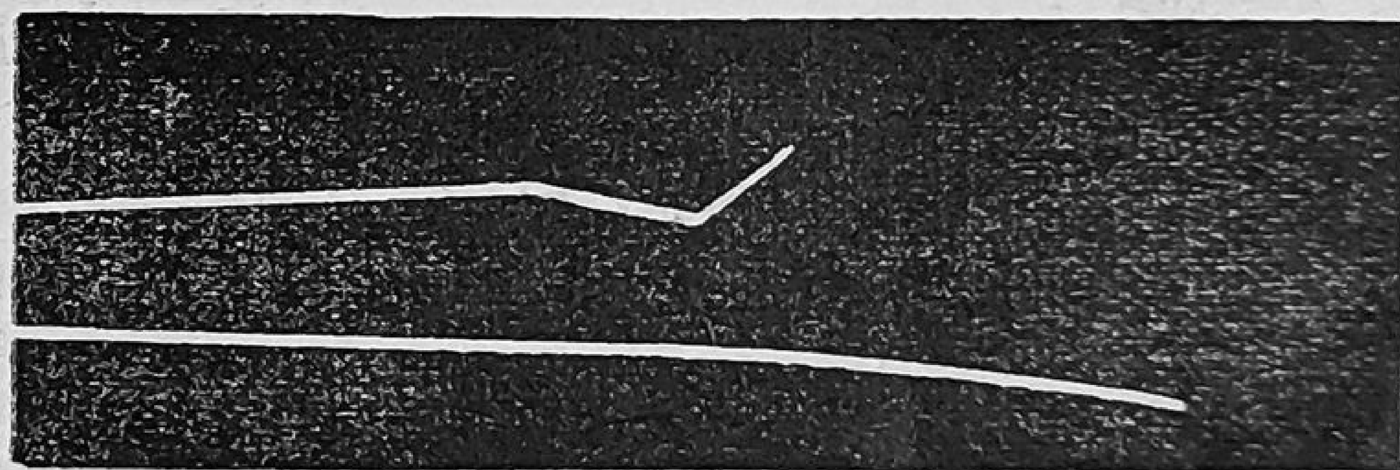


Fig. 29. — Schema camerei lui Wilson.


Fig. 30. — Fotografia extremităților traiectoriilor particulelor α și β.


Fig. 31. — Drumurile a două particule α.

altă parte, particulele α trec printre 500000 atomi, neapropiindu-se de mai mult decât de două, trei ori de un nucleu oarecare, și atât de aproape încât să poată suferi o deviere simțitoare. Aceasta dovedește că nucleele cât și electronii umplu numai o parte infimă din spațiul total ocupat de atom. După o comparație reușită a unui renumit fizician contemporan (Aston) „structura atomului este mult mai puțin densă decât structura sistemului nostru solar".

§ 3. **Modelele atomice**. Modelul Rutherford a avut o mare însemnătate principială, care a constituit un pas nou și însemnat pe drumul cunoașterii structurii intime a atomului. Totuși, această structură n'a putut fi precizată

dela început, deoarece nu a fost cunoscut nici numărul electronilor în atomii diferitelor elemente, nici repartiția lor.

Prin utilizarea așa numitelor *raze Röntgen* s'a ajuns la rezolvarea primei probleme. In anul 1895 Röntgen, studiind proprietățile razelor catodice, a constatat că în acele părți ale tubului de sticlă unde cade curentul de electroni, se emite o nouă radiație, care acționează asupra plăcii fotografice și trece ușor prin sticlă, lemn, etc., dar care este puternic reținută de majoritatea metalelor. O cercetare mai apropiată a razelor Röntgen a arătat că ele sunt asemănătoare cu vibrațiile electromagnetice ale luminii solare vizibile, dar sunt caracterizate printr'o lungime de undă mult mai mică. In spectrul electromagnetic (fig. 32), razele Röntgen sunt situate între razele ultraviolete și cele γ de radiu, suprapunându-se parțial peste acestea din urmă. Grație marii capa-

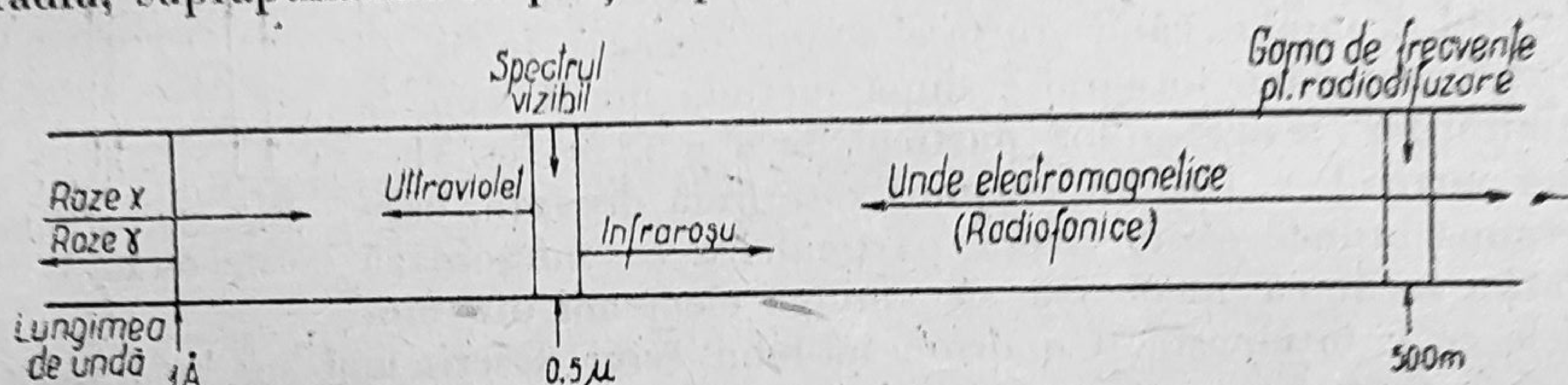


Fig. 32. — Spectrul electromagnetic (distanțele egale corespund la relații egale ale lungimilor de undă).

cități de penetrație a razelor Röntgen, aceste raze se întrebuințează mult în medicină, deoarece ele permit constatarea diferitelor defecte aflate în organele interne ale organismului viu (fracturi, umflături, etc.). In fig. 33 se poate vedea fotografia oaselor mâinii făcută cu razele Röntgen. Razele Röntgen (caracterizate printr'o lungime de undă foarte mică), sunt întrebuințate de asemenea pentru radiografierea metalelor turnate, cu scopul de a descoperi în ele golurile interne (sufluri, fisuri).



Fig. 33. — Fotografie cu razele Röntgen.

Razele Röntgen iau naștere din ciocnirea electronilor proiectați cu o mare viteză cu atomii elementelor componente ale sticlei. Dacă aplicăm o comparație foarte grosolană, aceasta se poate asemăna cu lovitura unei pietre, pe suprafața liniștită a unui lichid; la o astfel de lovitură lichidul va face valuri. Caracterul acestor valuri va depinde, pentru o anumită masă, viteză și accelerație a pietrei, și de proprietățile lichidului și se va schimba prin înlocuirea apei, de exemplu, prin uleiu. Analog exemplului de mai sus, la viteza dată a electronului, caracterul razelor Röntgen provocate—lungimea lor de undă—se va schimba în funcție de atomul acelui element de care se lovește electronul emis.

Deoarece în compoziția sticlei intră o serie de elemente diferite, razele obținute dintr'însa au diferite lungimi de undă, ceea ce provoacă mari dificultăți la întrebuințarea ei. Pentru evitarea lor, se pune în tubul Röntgen (fig. 34)

în fața catodei, un așa numit anticatod, în prezența căruia curentul de electroni cade pe o suprafață uniformă și prin aceasta provoacă formarea de raze Röntgen caracterizate printr'o lungime de undă bine determinată. Din fig. 34 se vede că rolul anticatodului îl poate juca însuși anodul, dacă el este așezat în fața catodului. In acest caz construcția tubului este mult simplificată.

In 1912, tânărul fizician englez Moseley și-a pus problema de a studia în mod sistematic caracterele razelor Röntgen obținute cu ajutorul anticatozilor, construiți din diferite elemente chimice. S'a demonstrat că lungimea lor de undă variază după anumite legi, așa cum se vede din fig. 35. Prelucrând rezultatele măsurătorilor lui, Moseley a descoperit că rădăcina pătrată din valorile reciproce ale lungimilor de undă (așa numitele „cifre de undă") sunt apropiate de funcția lineară a greutății atomice (fig. 36) și aproape identice cu funcția lineară a numărului atomic, adică a numărului de ordine al elementului din sistemul periodic (fig. 37).

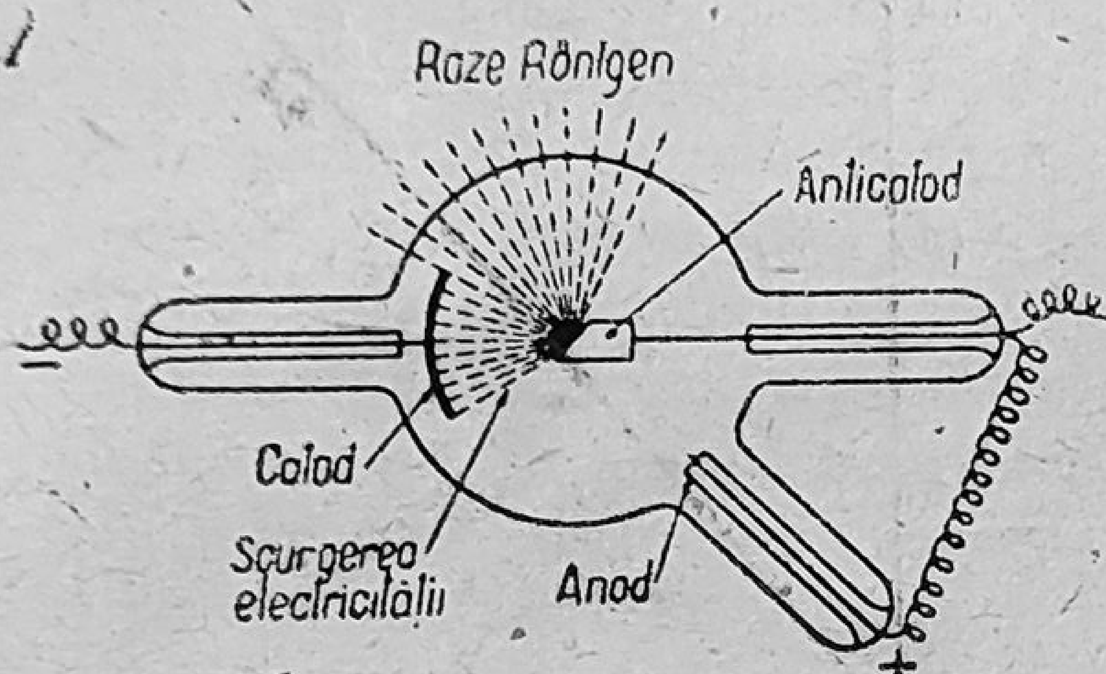


Fig. 34. — Tubul Röntgen.

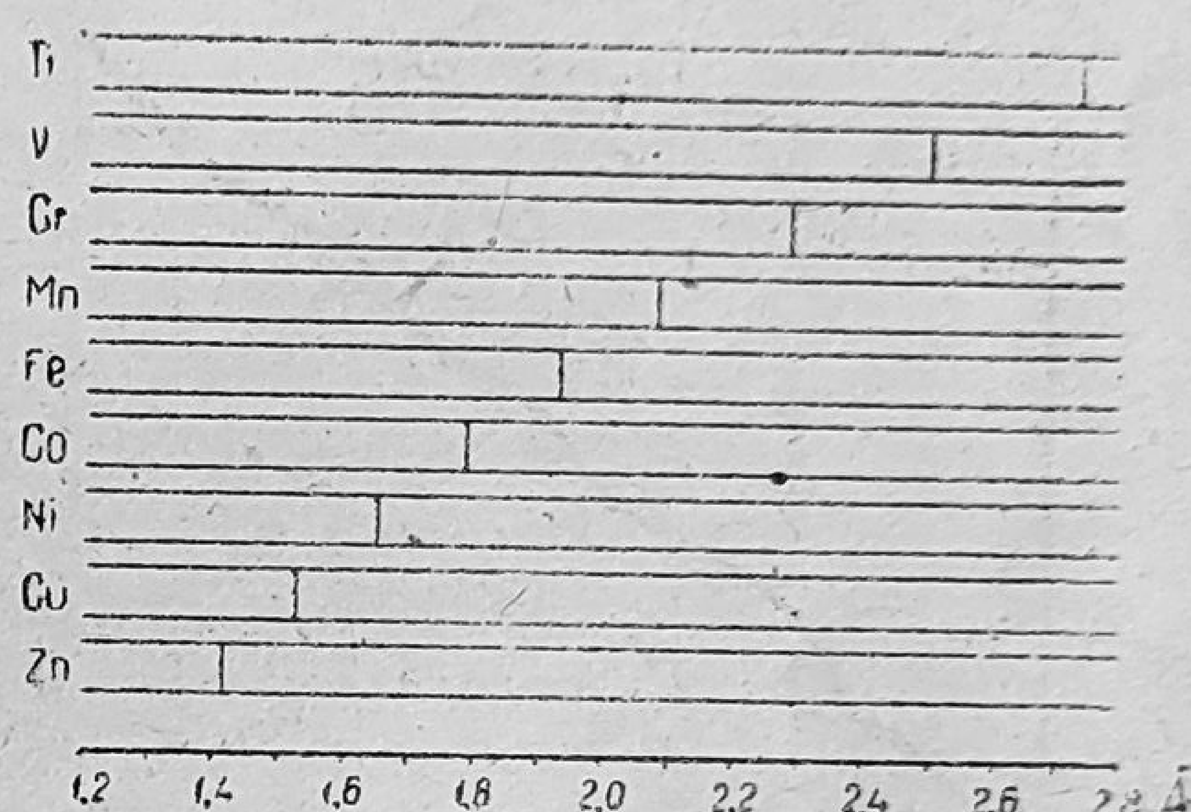


Fig. 35.—Lungimile de unde ale razelor Röntgen pentru elementele dela Ti până la Zn.

După teorie lungimea de undă ar trebui să fie cu atât mai mică (și prin urmare, mărimea ei inversă, cu atât mai mare), cu cât este mai mare sarcina electrică a nucleului atomic corespunzător. Independent de lucrările lui Moseley, Van-der-Brek a arătat în anul 1912 că numărul unităților sarcinilor de electricitate pozitivă a nucleului trebue să fie egal cu numărul atomic al elementului corespunzător. Rezultatele experiențelor lui Rutherford au dovedit că sarcina nucleului trebue să fie aproximativ egală cu jumătatea greutății atomice. Dar numărul de ordine, cel puțin pentru atomii nu prea grei, corespunde aproximativ cu jumătatea greutății atomice. Toate acestea împreună indicau cu precizie că *sarcina pozitivă a nucleului este numeric egală cu numărul de ordine al elementului din sistemul periodic*. Astfel se stabilește și numărul electronilor oricărui atom și implicit și valoarea sarcinii pozitive a atomului, care este neutru.

1. Concluzia de mai sus, care lămurește sensul fizic al numărului de ordine, a avut o însemnătate principială așa de mare încât se impunea o confirmare directă experimentală. In acest scop, în laboratorul lui Rutherford a fost minuțios studiată pe baza unei tehnici perfecționate dispersarea particulelor α pentru foițe subțiri de cupru, argint

și platină (Cedwic 1920). Rezultatele diverselor experiențe au dat mărimile următoare pentru sarcina pozitivă a nucleelor:
Cu — 27,8; 29,0; 29,6; 27,6; 29,6; 29,6; 30,0; 28,2; 30,4;; 29,6 — în medie 29,3;
Ag — 46,0; 41,0; 44,0; 45,9; 46,5; 49,1; în medie 46,3;
Pt — 80,6; 79,4; 79,6; 76,0; 77,1; 78,5; 77,0; 76,5; 75,3; 76,5; 76,2 în medie 77,4.

Numerele de ordine ale elementelor studiate, sunt respectiv: 29, 47 și 78. De aci se vede că experiența confirmă în mod incontestabil justețea acestei deducții.

Stabilirea numărului de electroni din atomii diferitelor elemente a permis examinarea problemei construirii *modelelor atomice*. Problema modelului atomic a fost rezolvată în linii generale de Bohr încă din anul 1913. Pentru scopuri chimice, cele mai interesante modele au fost prelucrate de Kossel în anul 1916. Cu toate că pentru construirea lor au fost luate în considerație un șir întreg de proprietăți ale atomilor, noi trebue să ne mărginim aici numai la examinarea laturii chimice a raționamentelor.

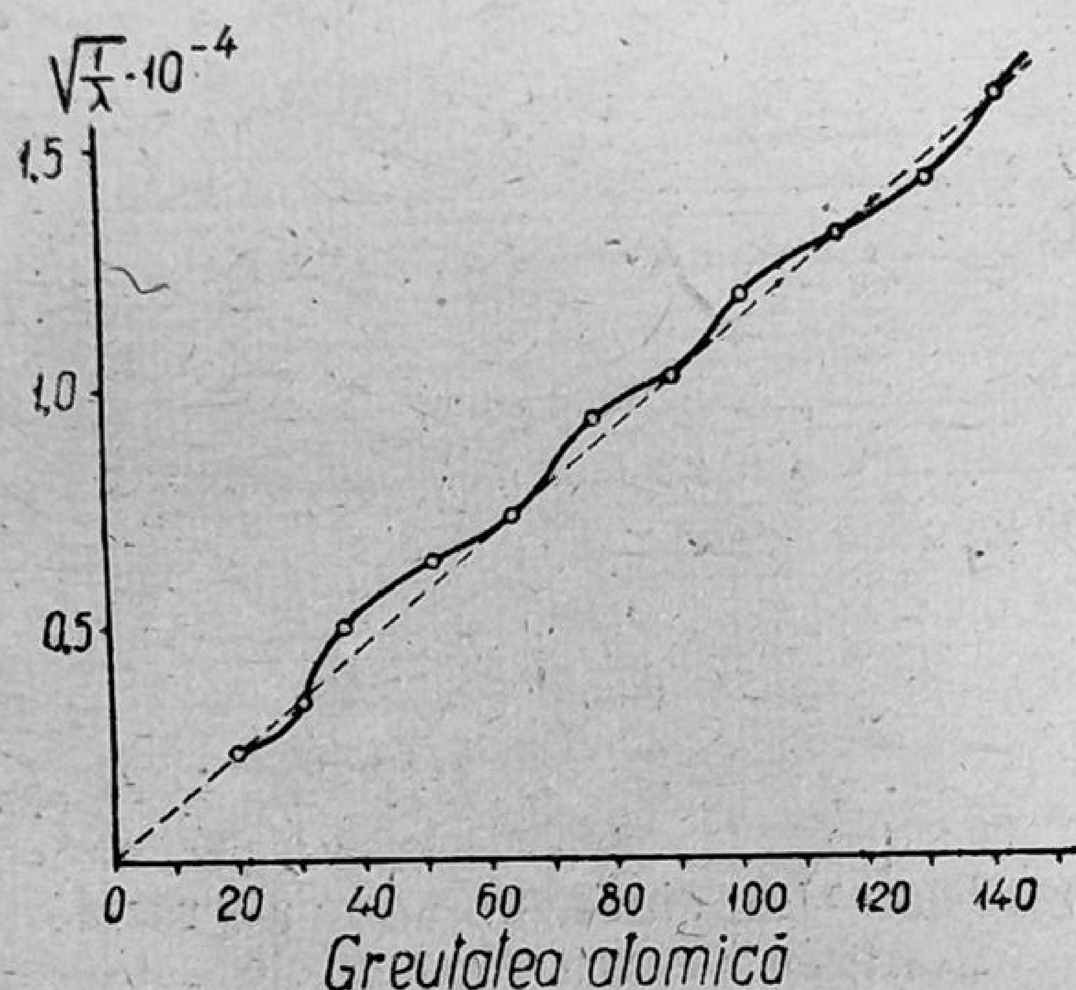


Fig. 36. — Lungimea de undă a razelor Röntgen și greutatea atomică.

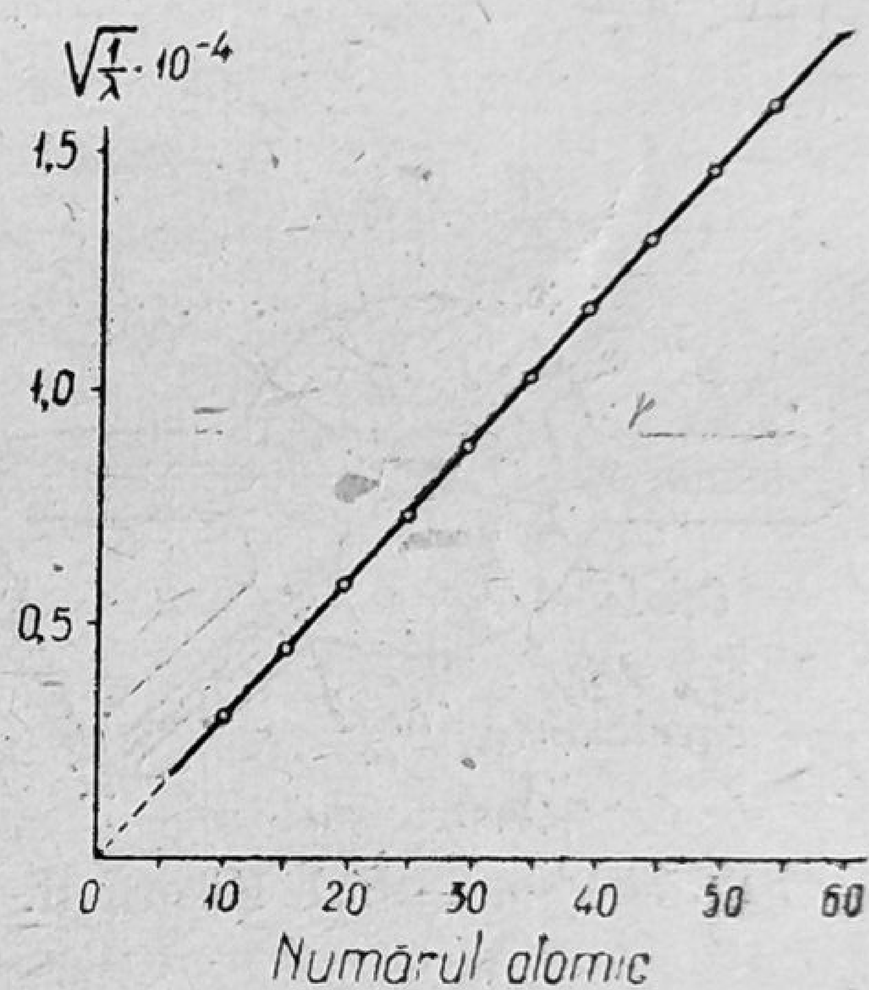


Fig. 37. — Lungimea de undă a razelor Röntgen și numărul atomic.

După cum reiese din lucrările lui Moseley, prin trecerea dela atomi ușori la atomi din ce în ce mai grei, sarcinile nucleelor lor cresc întotdeauna. Pe de altă parte, proprietățile chimice ale elementelor, printr'o aceeași trecere, se schimbă periodic (I § 5). De aici reiese că proprietățile chimice se stabilesc nu atât prin numărul total de electroni aflați în atom, cât prin repartizarea lor în el. Dar dacă ar fi așa, atunci și invers, pornind dela proprietățile chimice, se pot căpăta indicațiuni asupra repartizării electronilor. Astfel trebue să ne așteptăm la prezența unei oarecare periodicități în schimbarea repartiției electronilor prin trecerea dela atomi ușori la atomi tot mai grei.

Se știa că în anumite condițiuni, molecula, de exemplu a sării de bucătărie, poate să se descompună în sodiu și clor, astfel încât sodiul să capete o sarcină electrică pozitivă și clorul una negativă. Cercetând mai de aproape aceste particule, s'a arătat că sarcina fiecăreia dintre ele este cantitativ egală cu sarcina unui electron. Proveniența acestor sarcini se explică prin trecerea unui electron dela un atom de sodiu la un atom de clor. Dar în sarea de bucătărie atât sodiul cât și clorul sunt monovalente — de aici reiese că o unitate de valență

corespunde unui electron cedat. Atunci, de exemplu, în cazul calciului bivalent, ne putem aştepta la trecerea a doi electroni. Intr'adevăr, experienţa arată că particula de calciu obţinută în aceleaşi condiţii, are două sarcini pozitive. Tot astfel şi în alte cazuri, valenţa elementelor corespunde cu numărul electronilor cedaţi. Este evident că electronii cei mai uşor de cedat, adică—valenţi — pot fi numai aceia ce se află mai depărtaţi de nucleul pozitiv al atomului.

In sfârşit, al treilea jalon pe calea acestor raţionamente au fost consideraţiile legate de proprietăţile gazelor inerte. Faptul că elementele acestei grupe nu intră în reacţii chimice, vorbeşte pentru stabilitatea deosebită caracteristică structurii lor electronice.

Construirea celui mai simplu model de atom de hidrogen nu prezintă dificultăţi; un electron circulă în atom în jurul nucleului care are o sarcină pozitivă, aşa numitul *proton*. Pentru elementul următor—heliul — ar fi posibile două modele diferite (fig. 38) : cei doi electroni ai lui pot să se rotească pe orbite situate sau la diferite distanţe de nucleu (*A*), sau la aceeaşi distanţă (*B*), ceea ce schematic se notează situându-le pe o aceeaşi orbită. Alegerea între aceste două modele poate fi făcută pe baza proprietăţilor chimice ale heliului. Dacă modelul *A* ar fi fost just, atunci electronul exterior n'ar fi trebuit să fie legat mai solid la heliu decât la hidrogen. Din aceasta ar urma că heliul să semene în ceea ce priveşte proprietăţile lui cu hidrogenul. Totuşi el este inert din punct de vedere chimic. Aceasta ne duce la supoziţia că amândoi electronii lui, se găsesc în aceleaşi condiţiuni şi amândoi sunt legaţi foarte solid cu nucleul, ceea ce ne obligă a ne opri la modelul *B*.

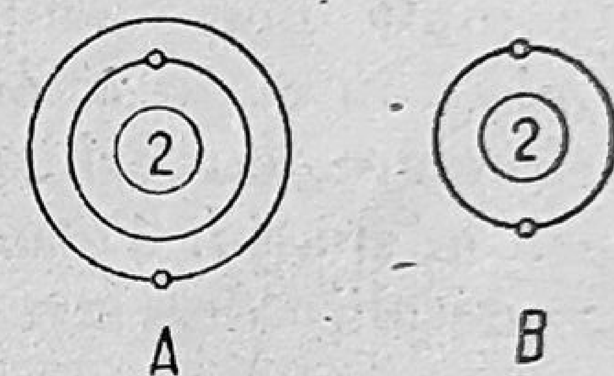


Fig. 38. — Modelele posibile ale atomului de heliu.

Următorul element — litiul — are, ca urmare, trei electroni. Pentru el sunt posibile trei modele arătate în fig. 39. Litiul este un metal, după proprietăţile lui chimice, foarte asemănător cu sodiul şi monovalent în toate combinaţiile lui. Din punctul de vedere al modelului *A*, ar fi de aşteptat ca litiul să poată fi în diferitele lui combinaţii monovalent, bivalent şi chiar trivalent. După modelul *B*, el ar trebui să fie de preferinţă bivalent şi după modelul *C*, numai monovalent. Este evident că proprietăţile litiului sunt redate cel mai bine de modelul *C*. Principial este important faptul că în acest model se situează şi configuraţia stabilă a heliului cu doi electroni în *primul* strat lângă nucleu.

Elementul cu numărul atomic 4 — beriliul — este întotdeauna bivalent. Aceasta arată că purtători de valenţe sunt în el numai doi electroni şi anume că amândoi se găsesc în situaţii egale. Este evident că şi în beriliu se păstrează acest număr de doi electroni stabili ca şi în heliu, iar ceilalţi doi electroni se situează în stratul următor.

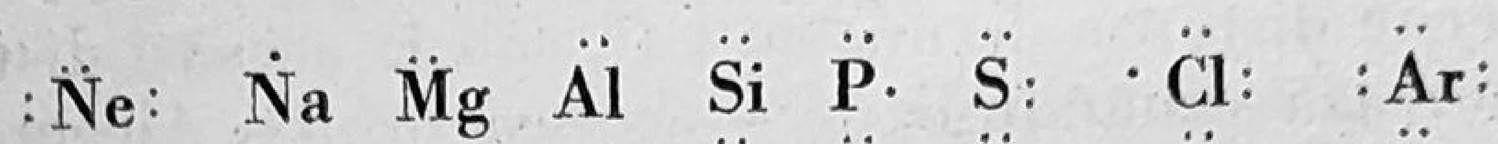
Elementul Nr. 5 — borul — este trivalent. Modelul lui se construeşte în acelaşi fel ca şi modelul beriliului, cu singura diferenţă că în al doilea strat dela nucleu se găsesc ca urmare trei electroni.

Elementul Nr. 6 — carbonul — este tetravalent şi repartizarea electronilor lui va fi următoarea : 2 în primul strat şi 4 în al doilea. Tendinţa generală a desvoltării structurilor atomice este acum vizibilă : păstrând numărul de 2 electroni ai heliului în primul strat, al doilea strat va dura evident până la atingerea numărului de electroni care corespunde stabilităţii lui maxime. Dar atunci

noi trebue să căpătăm un atom de gaz inert. Examinând elementele care urmează în sistem după carbon, găsim că azotul (2 și 5), oxigenul (2 și 6) și fluorul (2 și 7) sunt chimic active. Numai elementul Nr. 10 — neonul — (cu structura 2 și 8) se arată a fi analog cu heliul, gaz inert. De aci putem să tragem concluzia că al doilea strat electronic devine stabil la 8 electroni.

Mergând mai departe, găsim elementul Nr. 11 — sodiul — element monovalent, magneziul bivalent, etc. Deoarece al doilea strat electronic este complețat la neon, electronii purtători de valență ai acestor elemente vor fi repartizați în al doilea strat. Modelele electronice pentru elementele dela neon până la argon sunt arătate în fig. 40.

Deoarece folosirea modelelor atomice pentru exprimarea structurii combinațiilor chimice este dificilă din punct de vedere pur grafic, se întrebuințează de obiceiu un mod simplificat de notare, prin care se indică numai numărul electronilor din stratul exterior:



Este dela sine înțeles că modelele atomice de mai sus reflectă numai foarte schematic structura acestora. In realitate, structura în spațiu a atomului este mult mai complicată: electronii se mișcă în el pe diferite orbite eliptice și circulare, iar orbitele înseși se deplasează în spațiu. Totuși, cunoaștere acestor detalii de structură, care sunt necesare pentru anumite cercetări fizice, nu poate fi încă folosită în mod mai larg în chimie. Dimpotrivă, prima treaptă în cunoașterea structurii atomului — repartizarea electronilor pe straturi — are o importanță fundamentală pentru înțelegerea proprietăților și proceselor chimice.

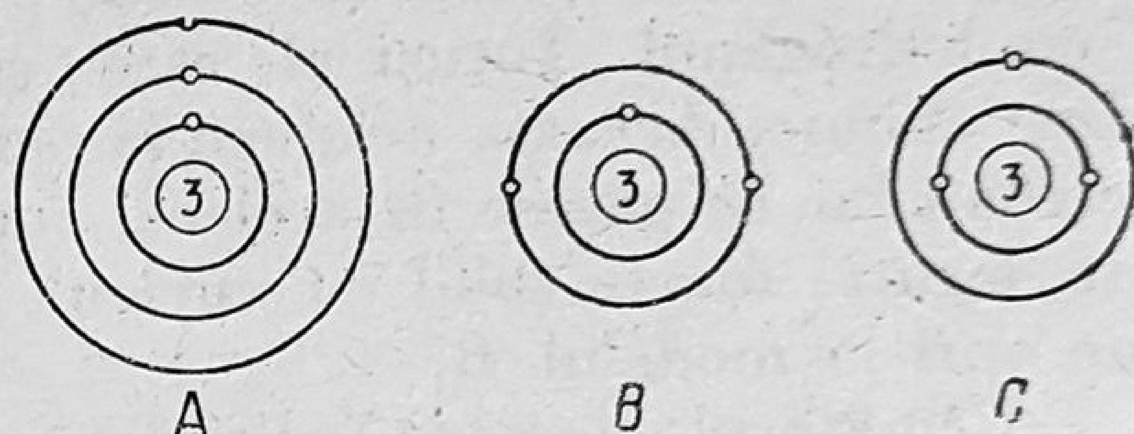


Fig. 39. — Modelele posibile ale atomului de litiu.

§ 4. **Legături prin valențe.** Problema naturii forțelor care provoacă formarea combinațiilor chimice s'a pus chiar dela nașterea chimiei științifice actuale. Totuși această problemă nu a putut fi rezolvată satisfăcător de atunci.

1. Prima încercare de a rezolva această problemă a fost teoria lui Berthollet, care identifica forțele chimice cu forțele de gravitate. Este evident că, din acest punct de vedere, atomii trebuiau să se atragă reciproc cu atât mai mult cu cât masele lor sunt mai mari. Prin aceasta se respingea principial specificul reacției dintre diferitele elemente.

După teoria lui Berthollet a urmat teoria electromagnetică, desvoltată de Berzelius. Conform acesteia, fiecare atom ar avea doi poli cu sarcini contrarii — pozitivă și negativă. In unele cazuri (la metale) ar predomina în mare măsură prima și în altele (la metaloizi) — cea de a doua. In acest fel, teoria electrochimică împărțea toate elementele în două clase categoric distincte și susținea că numai atomii de natură electrică contrarie puteau să se combine între ei.

Teoria electrochimică a fost la rândul ei respinsă când s'a lămurit definitiv că elementele aceleiași clase se pot de asemenea combina între ele. Compromiterea ei a fost atât de completă, încât în cursul unui șir întreg de ani, știința a renunțat în general la punerea problemei privind natura reacției chimice, mărginindu-se numai la tratarea formală a datelor experimentale. Desvoltată pe baza unei astfel de tratări, teoria valenței,

deşi admitea, în principiu, posibilitatea unei legături între toţi atomii, lua totuşi în considerare că de fapt unele elemente se combină între ele, iar altele nu. Prin aceasta se admitea specificul reacţiei chimice, fără a i se da acel caracter absolut care i-a fost atribuit de teoria electrochimică.

Graţie desvoltării cunoştinţelor noastre despre structura atomilor, am putut să ne apropiem ceva mai mult de lămurirea naturii reacţiei chimice şi a cauzelor care o determină.

De sigur că aci trebue avut în vedere că „ noţiunea umană despre cauze şi efecte simplifică totdeauna, într'o oarecare măsură, legătura obiectivă a fenomenelor naturii " (Lenin).

După cum se ştie din fizica elementară, curentul electric care trece printr'un circuit închis creează un câmp magnetic, al cărui sens se stabileşte după „ regula tirbuşonului " (fig. 41). Absolut asemănător se comportă şi electronul care se roteşte pe orbita lui. In acelaşi timp cu deplasarea pe orbită, are loc de asemenea şi rotaţia electronului în jurul axei proprii — aşa numitul „ *spin* "[1]) al electronului.



Fig. 40. — Modelele electronice ale atomilor.

Deoarece electronul nu este un punct matematic, ci posedă anumite dimensiuni (cu toate că sunt infinit de mici), propria lui rotaţie este şi ea legată de apariţia unui câmp magnetic. Fiecare orbită electronică dintr'un atom este din această cauză un magnet foarte mic.

Doi magneţi separaţi se atrag prin polii lor de sens contrar, iar câmpurile lor se închid reciproc. Pentru a-i despărţi din nou, trebue cheltuit un travaliu oarecare. Ca rezultat al închiderii câmpurilor magnetice, sistemul devine, prin urmare, mai stabil.

Acelaşi lucru trebue să aibă loc şi în cazul orbitelor electronice. De exemplu, pentru heliu, obţinem schema reacţiei câmpurilor magnetice arătată în fig. 42. La atomii mai complicaţi majoritatea zdrobitoare a orbitelor lor electronice sunt probabil închise pe perechi. Plecând dela stabilitatea deosebită a structurilor atomice a gazelor inerte, se poate presupune că toate orbitele lor sunt solid împerechiate.

Dacă doi atomi care au în structura lor electroni necuplaţi (fără soţ) se apropie destul de mult, între câmpurile lor magnetice va avea loc o atracţie reciprocă. Din aceasta rezultă o apropiere şi mai mare şi se produce închiderea reciprocă a câmpurilor cu formarea perechilor de electroni. In aceasta consistă, după Lewis (1923), esenţa apariţiei legăturii de valenţă între atomi.

2. După cum a fost stabilit prin calcule cantitative, circuitul câmpurilor magnetice în sine dă numai o parte neînsemnată a energiei totale, care corespunde formării

[1]) Dela cuvântul englez „spin" — rotaţie.

legăturii de valență dintre atomi și care condiționează soliditatea acestei legături. Rolul principal îl joacă aici așa numitul *efect de schimb* (Heitler și London 1927). E foarte greu să redăm imaginea lui exactă ca apariție și acțiune. O reprezentare cu totul aproximativă despre acest efect de schimb se poate avea pe baza modelului arătat mai jos (1945 Necrasov).

Să luăm drept cel mai simplu exemplu doi atomi de hidrogen și să însemnăm nucleele lor prin A și B și electronii lor corespunzători prin a și b. Deoarece ambii electroni sunt absolut identici, identice sunt de asemenea combinațiile lor cu nucleul „propriu" și „străin" :

$$Aa + Bb = Ab + Ba$$

De aici rezultă că apariția fiecăreia dintre combinațiile examinate este la fel de *probabilă*. Din punct de vedere al teoriei actuale, aceasta înseamnă că la o apropiere destul de mare a atomilor de hidrogen trebue să apară în mod inevitabil un *schimb neîntrerupt* de electroni între cele două nuclee.

Un asemenea schimb, la o mișcare *concordantă* a electronilor, ni-l putem închipui în două moduri diferite (fig. 43).

Să presupunem că electronii a și b sunt la început în proporțiile 3 și 5. In cazul acesta ambele sisteme posibile ale mișcărilor concordante se exprimă prin următoarele mișcări de situație :

	I		II
a :	3, 7, 6, 5, 1, 2, 3	a :	3, 4, 5, 6, 7, 4, 1, 2, 3
b :	5, 1, 2, 3, 7, 6, 5	b :	5, 6, 7, 4, 1, 2, 3, 4, 5

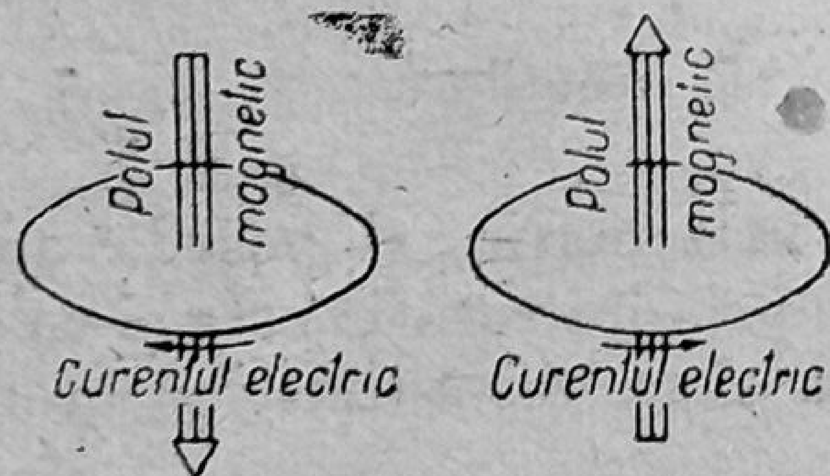


Fig. 41. — Regula tirbușonului.

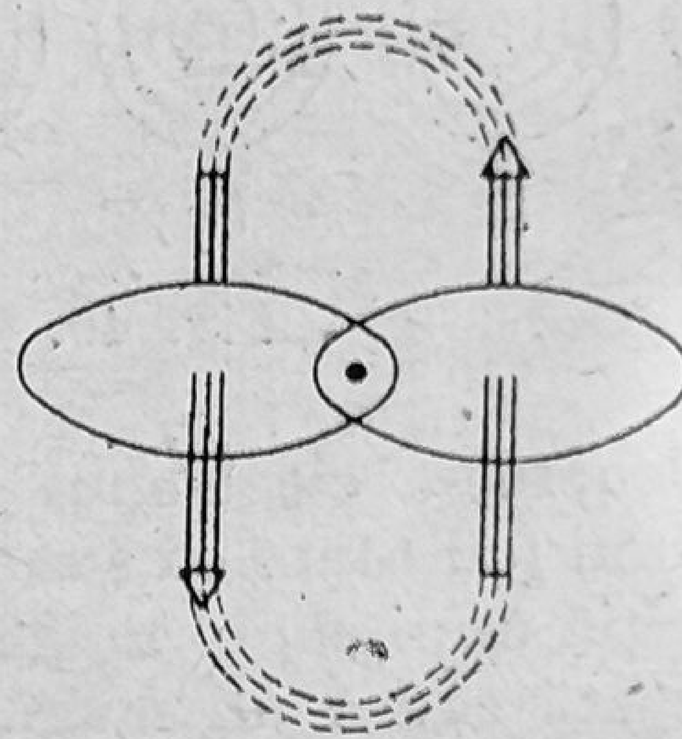


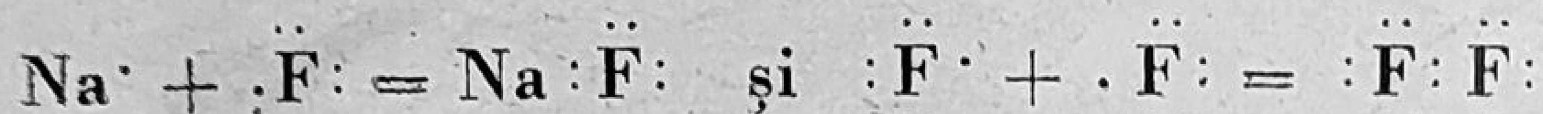
Fig. 42. — Schema circuitului închis al câmpurilor magnetice în atomul de heliu.

Alegerea unui sistem sau a celuilalt se determină după orientarea reciprocă a spinurilor electronice. Dacă aceste spinuri sunt orientate în același fel (adică avem spinuri *paralele*), atunci între electroni acționează forțe magnetice de respingere, ceea ce favorizează apariția sistemului I (mișcarea după o elipsă) cu o respingere reciprocă caracteristică a atomilor pentru toate pozițiile electronilor (în deosebi 2 și 6). Din contra, dacă spinurile sunt orientate în sens invers unul față de altul (adică avem spinuri *antiparalele*), atunci între electroni acționează forțele magnetice de atracție, ceea ce favorizează sistemul II, care se caracterizează printr'o distanță aproape constantă între ambii electroni și prin prezența unui șir de combinații de poziții (2 și 4, 4 și 6, 1 și 3, 5 și 7), când între atomi acționează forța de atracție. Deoarece schimbarea poziției electronilor se produce foarte repede, acțiunea de respingere (în sistemul I) cât și de atracție (în sistemul II) rămân practic constante.

Calcularea cantitativă a forțelor de schimb pentru hidrogen a dat rezultatele arătate în fig. 44. Precum se vede din acest calcul, dacă spinurile electronilor sunt paralele, între cei doi atomi are totdeauna loc numai respingerea, pe când la spinuri antiparalele, apropierea consecutivă a atomilor duce mai întâi la o atracție mereu crescândă, care se transformă apoi în respingere numai pentru distanțe foarte mici. Mărimea maximă a energiei de atracție corespunde distanței normale dintre nucleele din molecula H_2(0,74 Å).

Din cele expuse urmează că forțele de schimb nu sunt de natură magnetică, ci de natură electrică. Totuși o condiție necesară pentru manifestarea acestor forțe pentru atracție este prezența spinurilor antiparalele ale ambilor electroni, care conduce la închiderea câmpurilor lor energetice. In acest fel, ideea de bază a lui Lewis despre rolul formării perechilor de electroni, pentru apariția legăturilor de valență dintre atomi, își păstrează în întregime valoarea.

Pentru construirea perechii electronice care realizează legătura de valență este nevoie de câte un electron din fiecare dintre atomii care se unesc. De aceea valența elementului într'o *combinație oarecare* se stabilește prin numărul electronilor atomului ce iau parte la formarea unor astfel de perechi electronice. In același timp, valența *maximă* posibilă a unui element este egală cu numărul total al electronilor impari (sau perechi de electroni nestabili), care se găsesc în atomul acestuia. Aceasta din urmă coincide, de regulă, cu numărul acelei grupe din sistemul periodic, în care se găsește elementul dat. Insuși procesul de formare, de exemplu, al moleculelor NaF și F_2, poate fi schematic reprezentat în felul următor.



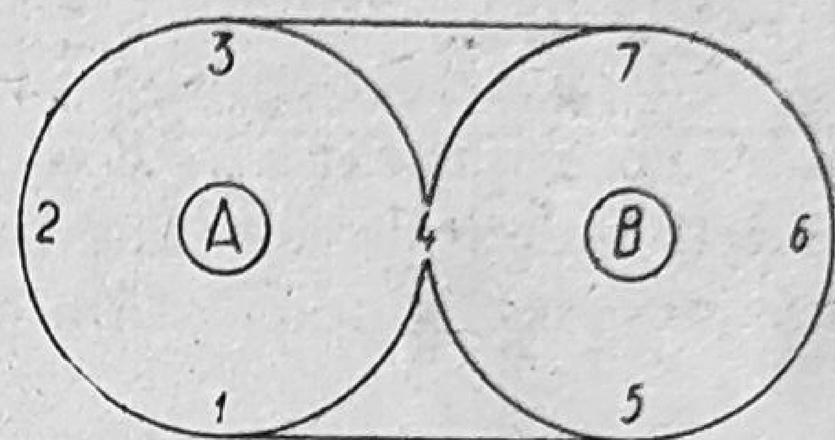


Fig. 43. — Modelul schimbului de electroni.

De aici se vede că fiecărei legături de valență (o liniuță) în formulele structurale obișnuite, îi corespunde o pereche de electroni.

De o importanță principială este problema situării acestei perechi față de nucleele atomilor care se unesc. Aici sunt posibile două cazuri substanțial diferite: orbitele electronilor cuplați pot aparține în întregime unuia dintre atomi, sau pot fi legate într'un fel sau în altul cu ambele nuclee. Primul caz va avea loc atunci când unul dintre atomi atrage cuplul de electroni, care realizează legătura de valență mult mai mult decât cel de al doilea atom. Este evident că, în urma atragerii complete a cuplului de electroni, primul atom va atrage un electron și al doilea îl va pierde. De aceea amândoi capătă sarcini electrice în plus. Astfel de particule cu sarcină electrică, care s'au format din atomi (sau din grupuri de atomi), în urma pierderii sau a alipirii electronilor, se numesc *ioni*. Astfel se produce, în particular, formarea moleculei NaF, în care sodiul capătă după reacție o sarcină pozitivă, iar fluorul una negativă.

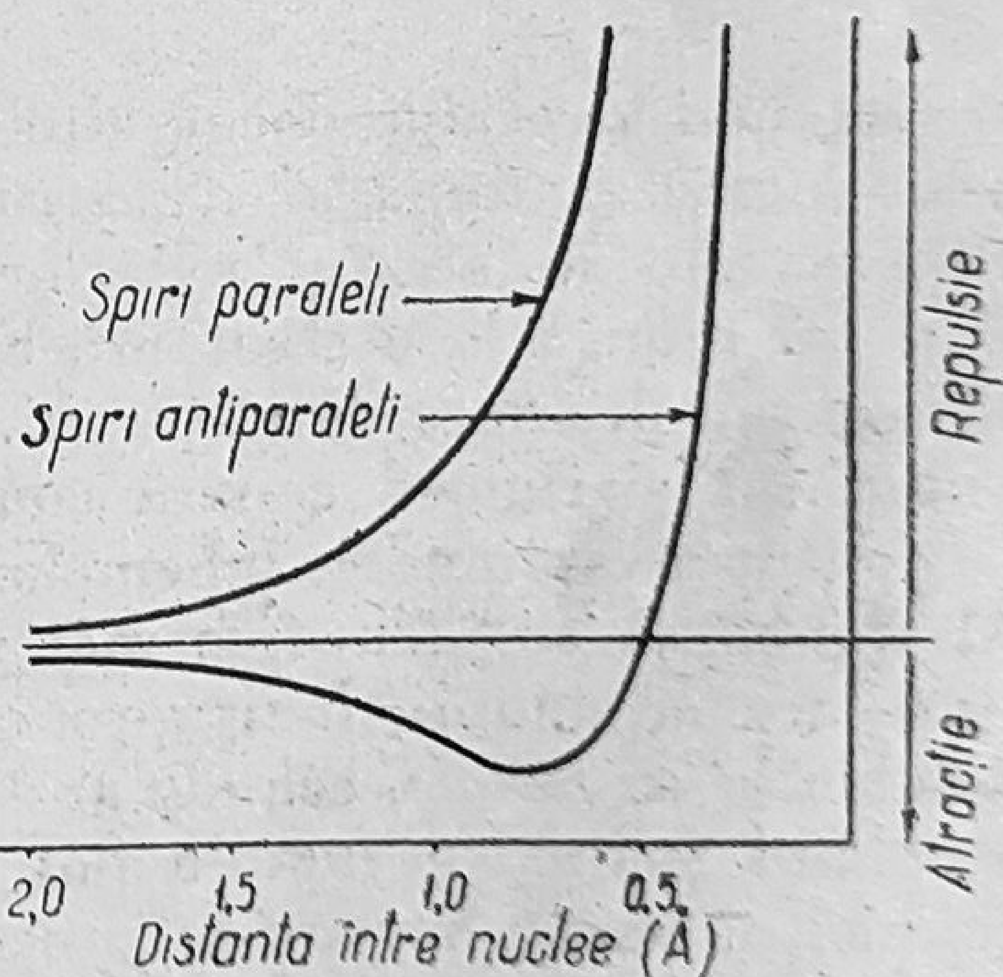


Fig. 44. — Reacția în cazul apropierii a doi atomi de hidrogen.

Ca urmare a sarcinii lor de sens contrar, ionii se atrag reciproc. Totuși, apropiindu-se până la o anumită limită, ei se opresc la o distanță la care atracția se echilibrează cu respingerea dintre învelișurile lor electronice. Astfel, molecula Na F este compusă din doi ioni cu sarcini contrarii, care s'au apropiat unul de altul. O legătură de valență, însoțită de atragerea completă a cuplului

de electroni de unul dintre atomi, cât și prin apropierea ulterioară a ionilor ce se formează, poartă denumirea de *legătură ionică* (cu alte cuvinte: legătură electrovalentă, legătură heteropolară). Combinația după tipul legăturii ionice are loc în cazurile când atomii care reacționează au caracteristice chimice cu totul contrarii.

La o tratare mai formală a legăturii ionice (după Kossel), ea poate fi considerată ca rezultat al trecerii electronului dela un atom la altul. Acest fel de raționament, datorită simplicității sale, este în multe cazuri foarte comod. Acest raționament duce, evident, la aceleași rezultate ca și cel examinat mai sus. Schema formării moleculei NaF după Kossel este arătată în fig. 45.

Din punctul de vedere al lui Kossel, impulsul reacției chimice consistă în „tendința" atomilor de a atinge cele mai stabile configurații electronice, care își găsește expresia în cedarea sau preluarea electronilor cu formarea ionilor corespunzători. Examinând studiul combinațiilor diferitelor elemente pentru valențele lor maxime, Kossel obține schema din fig. 46 (într'o oarecare măsură modificată), care arată că anumite structuri electronice se formează mai degrabă decât altele. Astfel în primul rând sunt structurile gazelor inerte și, după aceea, structurile care se caracterizează prin prezența a 18 electroni în stratul exterior. După cum se vede din fig. 46, unii atomi tind să ajungă la o structură cât mai apropiată de cele arătate mai sus prin cedare sau preluare de electroni. De exemplu, la formarea moleculei NaF atât sodiul cât și fluorul capătă configurația electronică a neonului.

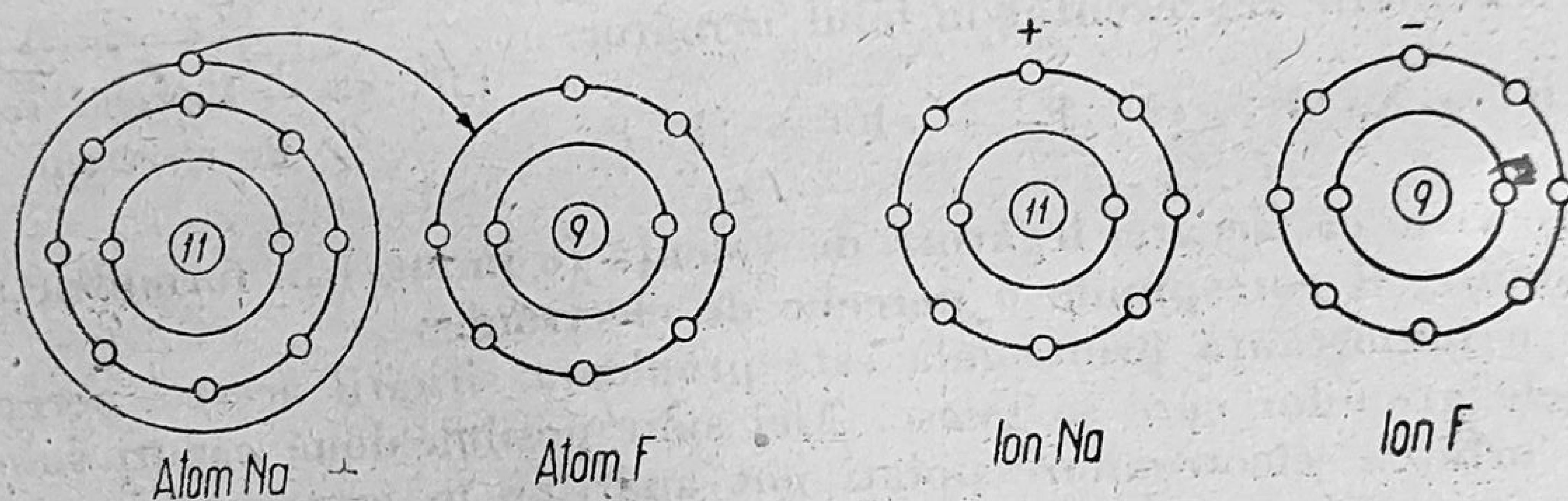


Fig. 45. — Schema formării moleculei NaF după Kossel.

Din examinarea schemelor electronice din fig. 40 reiese că Na, Mg și Al trebue să se identifice mai ușor cu structura neonului, iar P, S și Cl cu structura argonului, mai apropiată lor. Primele trei elemente le caracterizăm de obiceiu ca *metale*, cele de al doilea ca *metaloizi*. Generalizând acest rezultat, se poate spune că metale pot fi numite, din punctul de vedere al electrochimiei, elementele care în procesul de reacție manifestă tendința specială de cedare a electronilor; metaloizi — de captare a acestora. Noi știm totuși că multe elemente pot, în funcție de condiții, să cedeze sau să capteze electroni. De aici reiese că, între metale și metaloizi nu există o limită de separare precisă. Impărțirea însăși subliniază numai o tendință specială a atomilor respectivi și nu este deloc absolută.

3. In afară de octetul exterior (opt) caracteristic pentru majoritatea gazelor inerte și a învelișului exterior de 18 electroni, o formație foarte stabilă se arată a fi, în multe

cazuri, dubletul de electroni exteriori, care corespund structurii heliului. De exemplu, pentru sulf, în afară de SO_3, în care sunt cedaţi oxigenului toţi cei 6 electroni, mai există şi alt oxid stabil — SO_2, la care sunt cedaţi numai patru electroni. Combinaţii asemănătoare din acest punct de vedere sunt cunoscute şi pentru foarte multe alte elemente, acestea fiind, de regulă, mai mult sau mai puţin stabile.

Calitatea de bază a reprezentărilor lui Kossel consistă în aspectul lor simplu şi demonstrativ, iar defectul de bază — că ele nu găsesc decât o aplicare limitată. Intr'adevăr, toate combinaţiile organice şi multe din cele anorganice sunt construite după tipul neionic şi din această cauză nu pot fi considerate din punctul de vedere al teoriei lui Kossel, fără o puternică divergenţă

Fig. 46. — Configuraţiile electronice cele mai stabile.

a rezultatelor teoriei cu datele practicii. Ideea lui Lewis asupra formării iniţiale a cuplului de electroni ne permite în schimb să cuprindem principial într'o singură tratare cele mai diferite cazuri ale legăturii de valenţă.

Este evident că la unirea a doi atomi identici, atragerea unilaterală a cuplului de electroni ce realizează legătura de valență nu va avea loc. Fiecare cuplu va aparține, prin urmare, într'o măsură egală ambilor atomi. Orbitele electronilor care fac parte din cuplu vor fi legate, în acest caz, de ambele nuclee. Legătura de valență, realizată de perechea de electroni comuni, care aparțin într'o măsură egală ambilor atomi ce se unesc, se numește *nepolară*. In același fel se unesc de obiceiu atomii identici sau foarte apropiați unul de altul după caracterul lor chimic.

In fine, foarte posibil este cazul când ambii atomi ce se unesc se deosebesc vizibil unul de altul prin caracterul lor chimic, dar nu sunt atât de opuși ca fluorul și sodiul. Ca exemplu poate servi combinația dintre fluor și hidrogen, ale cărui proprietăți metalice sunt mult mai slabe decât cele ale sodiului. Din această cauză, perechea electronică care realizează legătura de valență nu va tinde atât spre fluor (adică spre elementul cu proprietăți mai pronunțate de metaloid) ca la reacția celui din urmă cu sodiul. Acest caz va fi, prin urmare, intermediar între cele două examinate mai sus, după cum se și vede din fig. 47.

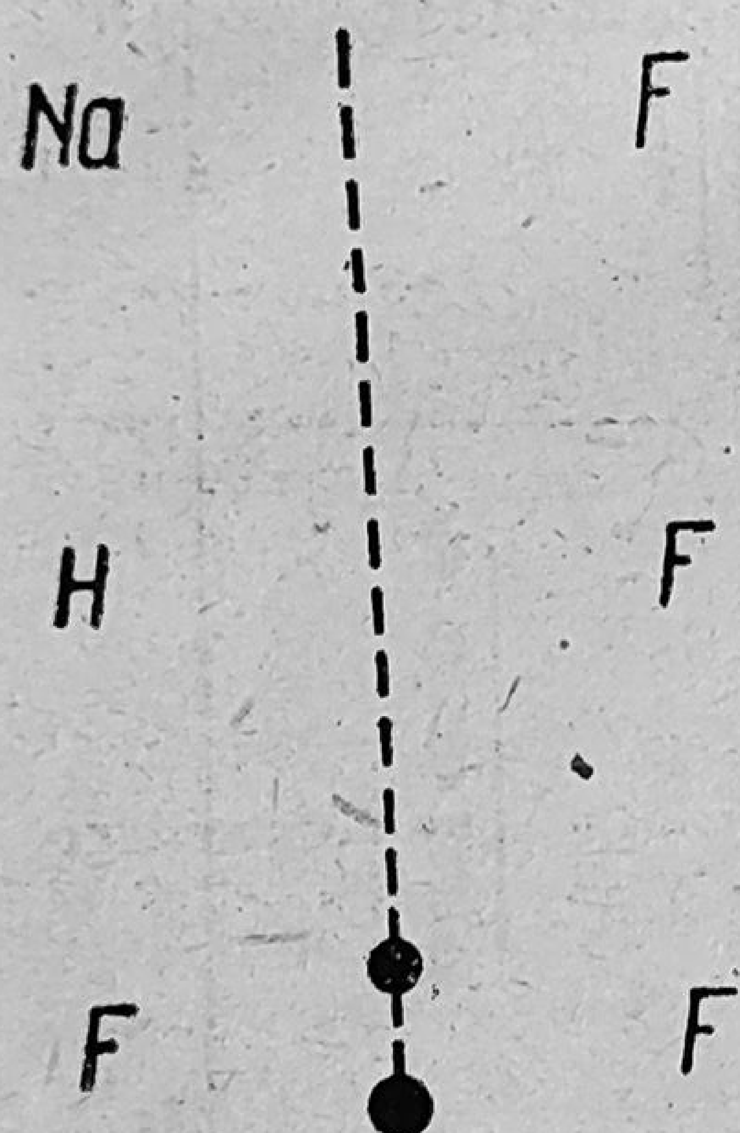
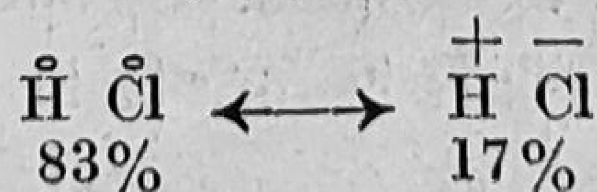


Fig. 47. — Schema diverselor tipuri de legături de valențe.

Al treilea tip fundamental al legăturii de valență—legătura *polară*—se caracterizează prin aceea că perechea de electroni este atrasă mai mult sau mai puțin unilateral de către unul dintre atomii ce se unesc, totuși într'atât ca să se formeze ioni independenți. Orbitele electronilor rămân legate, în acest caz, cu ambele nuclee. Din această cauză, legătura polară și cea nepolară sunt cunoscute sub denumirea generală de legătură *covalentă* (cu alte cuvinte: atomică, homeopolară).

4. Tratarea caracterului legăturilor valente intermediare se face deseori pe baza teoriei *rezonanței*, larg întrebuințată în chimia teoretică modernă. Esența acestei teorii se reduce la aceea că adevărata legătură de valență sau starea moleculei în întregimea ei este considerată ca rezultat al suprapunerii (superpoziției) a două sau mai multe stări extreme. De exemplu, starea adevărată a moleculei de HCl cu legătura ei polară poate fi înfățișată ca o suprapunere a stării strict nepolare ($\overset{\circ}{H}\overset{\circ}{Cl}$) pe de o parte și a unei stări pur ionice ($\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$) pe de altă parte. Sensul unei asemenea descrieri indirecte consistă în aceea că stările inițiale extreme pot fi mult mai ușor prelucrate teoretic prin metodele existente decât stările reale care sunt de obiceiu intermediare.

Fiecare din formele extreme luate drept bază, intră în structura reală cu un anumit conținut procentual sau, cum se spune de obiceiu în astfel de cazuri, cu o anumită greutate relativă. De exemplu structura reală a HCl poate fi descrisă aproximativ astfel (drept semn de rezonanță se întrebuințează o linie cu săgeți bilaterale):



$$\underset{83\%}{\overset{\circ}{H}\,\overset{\circ}{Cl}} \longleftrightarrow \underset{17\%}{\overset{+}{H}\,\overset{-}{Cl}}$$

In marea majoritate a cazurilor, greutățile formelor separate de rezonanță nu pot fi definite, adică este posibilă numai o descriere calitativă a stărilor reale.

Condițiunile necesare pentru posibilitatea apariției fenomenului de rezonanță sunt:
a) identitatea numărului de electroni fără soț în toate formele de rezonanță;

b) invariabilitatea în ceea ce privește distribuirea în spațiu a tuturor nucleelor atomice;

c) toate legăturile moleculei compuse, rezonând între ele, trebue să fie așezate pe același plan.

Teoretic, în descrierea fiecărei structuri reale ar trebui să intre toate stările extreme posibile pentru molecula (sau legătura) dată și care corespund condițiunilor de rezonanță de mai sus. De exemplu, pentru molecula HCl, ar trebui în principiu luată în considerație de asemenea structura $\overset{-}{H}\overset{+}{Cl}$. Totuși greutatea fiecărei din formele de rezonanță este cu atât mai mică, cu cât este mai puțin adecuată această formă, din punct de vedere energetic, adică cu cât ea este mai puțin stabilă sau, în sfârșit, cu cât este mai puțin probabilă apariția ei. Deoarece greutatea formei $\overset{-}{H}\overset{+}{Cl}$ este foarte mică, în mod practic ea poate fi neglijată, fără o călcare substanțială a justeței descrierii structurii ei reale. Dimpotrivă, dacă două (sau mai multe) forme extreme sunt posibile pentru molecula dată, ele sunt din punct de vedere energetic absolut echivalente, atunci într'o structură reală ele intră neapărat cu greutăți egale.

Este important de notat că o structură reală nu trebue considerată ca un simplu amestec al formelor de rezonanță, chiar dacă acestea sunt capabile să treacă rapid una într'alta. In comparație cu un astfel de amestec, structura reală este un sistem mai stabil, a cărui formare este însoțită de o degajare de energie (energia de rezonanță). Dimpotrivă, trecerea dela ea la oricare din formele inițiale extreme, este un proces endotermic. Cu alte cuvinte, structura adevărată este mai stabilă nu numai decât amestecul formelor inițiale de rezonanță (cu greutățile respective), ci decât fiecare din ele în parte. Ea reprezintă o anumită stare individuală a legăturii de valență sau a moleculei pe care noi nu o putem încă concepe direct teoretic.

5. Anumite posibilități de evaluare cantitativă a greutății stării ionice din legăturile de valență permit o tratare energetică bazată pe postulatul *aditivității* energiei legăturilor nepolare (Pauling și Jost, 1932). Conform acestui postulat, energia legăturii dintre diferiți atomi A și B, dacă legătura dintre ei ar fi fost strict nepolară, ar fi trebuit să fie egală cu media aritmetică a energiei legăturilor din moleculele AA și BB, adică:

$$E_{AB} = 1/2\ (E_{AA} + E_{BB}).$$

Diferența dintre mărimea astfel calculată E_{AB} și valoarea ei găsită experimental conform teoriei rezonanței este datorită stării *ionice* a legăturii $A-B$. Determinând diferența E_{AB} (experimental) — E_{AB} (calculat), se poate astfel evalua cantitativ greutatea stării ionice a legăturii $A - B$.

De exemplu, pentru cazul HCl avem $E_{HH} = 104$ kcal, $E_{ClCl} = 58$ kcal. De aici rezultă: E_{HCl} (calculat) $= 1/2\ (104 + 58) = 81$ kcal, pe când E_{HCl} (experimental) $= 103$ kcal. Diferența dintre aceste două mărimi $\Delta = 103 - 81 = 22$ kcal. Astfel din energia totală a legăturii 103 kcal, starea ionică reprezintă 22 kcal sau 21%. Precum se vede din compararea acestei cifre cu aceea de mai sus (17%), metoda examinată dă rezultate de o aproximație cu totul relativă.

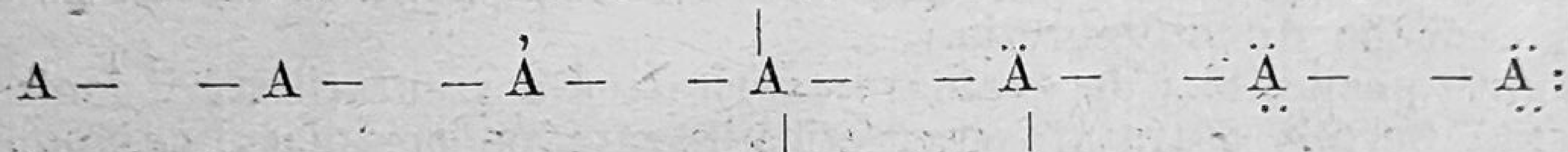
Caracteristicele principale ale legăturii de valență, sunt *energia* și *polaritatea* ei. Aceste două mărimi depind într'o măsură oarecare de lungimea legăturii (d), adică de distanța dintre nucleele atomilor ce o compun.

Prin energie de legătură se înțelege acea energie, care se degajă la formarea legăturii date, sau în conformitate cu principiile lui Lavoisier (II § 4) — forță necesară pentru ruperea ei. Energia legăturii se caracterizează astfel prin soliditatea ei. De obiceiu, această energie se referă la un gram-moleculă (adică la $6{,}02 \cdot 10^{23}$ legături) și este exprimată în kcal. Pentru diferite legături ea poate fi foarte variată. De exemplu, energia legăturii H—H este egală cu 104 kcal, iar energia legăturii Cl — Cl cu 58 kcal. De aici rezultă că legătura dintre atomi în molecula de hidrogen este cu mult mai solidă decât în molecula de clor.

Polaritatea legăturii caracterizează legătura din punct de vedere al simetriei electrice. După cum se vede din fig. 47, legăturile ionice și nepolare sunt în realitate numai în cazuri extreme ale legăturii polare. Dacă polaritatea (p) a unei legături strict nepolare este luată drept zero și a unei legături pur ionice (cu ioni cu sarcini de același semn) drept unitate, atunci este principial posibil, pentru oricare caz intermediar, o evaluare a polarității prin fracțiuni zecimale. De exemplu, $p_{HCl}=0,17$, adică legătura H—Cl este mult mai apropiată de tipul nepolar decât de cel ionic. O asemenea caracteristică cantitativă a polarității legăturii poate fi redată, în momentul de față, numai în puține cazuri, dintre cele mai simple.

6. Metoda generală pentru calculația teoretică aproximativă a polarității legăturilor de valență este prelucrată deocamdată numai pentru a fi aplicată la moleculele cele mai simple de tipul AB_x (Necrasov, 1946). Această metodă se bazează pe o evaluare cantitativă a afinității electrice a atomilor ce intră în compoziția moleculei, care poate fi considerată drept *energie de atracție a electronilor de legătură de către atomul dat.* Valoarea afinității electrice (E) depinde în mare măsură de tipul de structură a moleculei și de aceea, pentru un oarecare element, ea este în genere variabilă.

Dacă ne limităm la examinarea celui mai simplu caz al monovalenței atomului B, atunci la trecerea elementului A dela prima la a 7-a grupă a sistemului periodic, următoarea serie de structuri va fi tipică pentru acest caz:



Valorile reale pentru afinitatea electrică corespunzătoare acestor structuri, ale unor elemente foarte comune, sunt date mai jos.

Scara afinității electrice

Element	Cs	Na	Mg	Al	Si	H	P	C	S	Cl	N	O	F
Absolută (kcal/gram-atom) a	89	118	173	218	259	312	351	370	405	446	535	635	721
hidrogenului (H=1,00)	0,29	0,38	0,55	0,70	0,83	1,00	1,13	1,19	1,30	1,43	1,71	2,03	2,31

Pornind dela valorile afinităților electrice de mai sus (E_A și E_B), polaritatea legăturii de valență într'o moleculă individuală oarecare AB_x, se calculează după ecuația polarității:

$$p_{AB}=\rho\,\frac{E_B-E_A}{E_B+E_A}\quad \text{sau}\quad p_{BA}=\rho\,\frac{E_A-E_B}{E_A+E_B},$$

unde ρ este multiplicitatea legăturii (adică în cazul cel mai simplu cercetat, unitatea) semnul pozitiv al polarității arată că electronii care realizează legătura sunt deplasați față de primul din cei notați pentru p atomi spre cel de al doilea, iar semnul negativ invers (adică $p_{AB}=-p_{BA}$).

De exemplu pentru acid clorhidric, căpătăm:

$$p_{HCl}=\frac{446-312}{446+312}=\frac{1,43-1,00}{1,43+1,00}=0,18.$$

Compararea acestei valori cu aceea de mai sus (0,17), arată că acest calcul dă rezultate destul de bune.

§ 5. **Tipurile celor mai simple molecule.** De pe urma combinației a doi atomi, după diferite tipuri de legătură, se formează, corespunzător, diferite structuri de molecule biatomice, arătate schematic în fig. 48. Deoarece tipurile ionice și nepolare sunt numai cazurile extreme ale tipului polar în raționamentele noastre ulterioare, vom porni chiar dela ultimul.

De exemplu, molecula polară a acidului fluorhidric se caracterizează prin neregularitatea repartiției sarcinilor electrice. Deoarece fluorul atrage

cuplul de electroni de legătură, partea moleculei în care el se găsește are un oarecare surplus de sarcină negativă și partea în care se găsește hidrogenul, un surplus de sarcină pozitivă.

Putem să explicăm această teorie sub prisma unui alt punct de vedere. Fiecare moleculă conține în ea particule încărcate negativ (electroni) și pozitiv (nuclee atomice). Pentru fiecare tip de particulă, putem să găsim un astfel de punct care să fie oarecum și centrul lor de „greutate" din punct de vedere electric. Situația unui asemenea centru electric de greutate depinde evident și de repartizarea particulelor însesi și de mărimea sarcinii lor. Dacă centrul de greutate electric al tuturor particulelor pozitive *coincide* cu centrul de greutate electric al tuturor particulelor negative, atunci molecula în întregimea ei se va caracteriza prin o regularitate a repartiției electricității, adică va fi *nepolară*. Dacă centrele de greutate electrice *nu coincid*, atunci căpătăm o moleculă *polară*. In sfârșit, în cazul unei divergențe foarte pronunțate a centrelor de greutate, molecula va fi construită după tipul ionic (adică va reprezenta o pereche ionică). O astfel de tratare a problemei ne dă posibilitatea de a vorbi despre polaritatea nu numai a moleculelor bivalente, ci și de a celor polivalente.

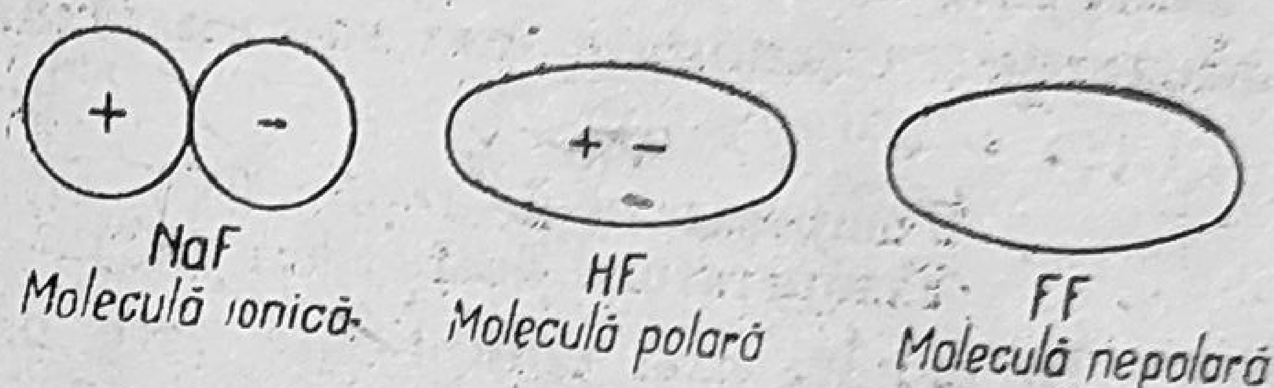


Fig. 48. – Diverse tipuri de molecule.

Este evident că distanța dintre centrele de greutate electrică de sarcini contrarii, la diverse molecule, va fi diferită. In legătură cu aceasta, va fi diferită și polaritatea lor. Putem să caracterizăm cantitativ cea din urmă, introducând noțiunea așa numitului *dipol*, sub care se înțelege un sistem din două sarcini electrice contrarii situate la o anumită distanță una de alta. Dacă mărimea fiecărei sarcini s'ar fi luat în toate cazurile egală cu cantitatea elementară de electricitate (sarcina unui electron), atunci distanța între dipoli, adică lungimea dipolului, ar caracteriza polaritatea moleculei. Astfel din moleculele schematic arătate în fig. 49, cea mai polară este molecula *B*. Pentru determinarea lungimilor dipolilor moleculari există câteva metode experimentale. Mărimile lor numerice sunt în mod normal egale cu zecimi de angström.

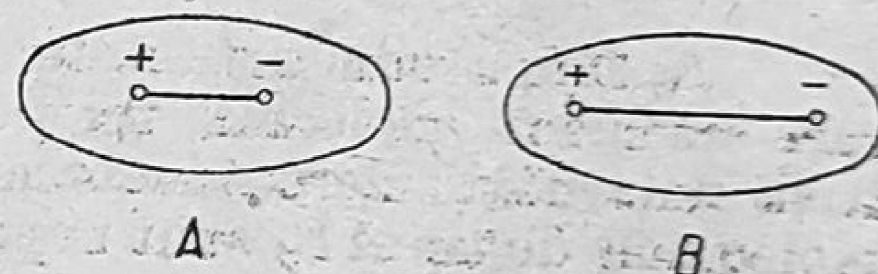


Fig. 49. – Molecule de polaritate diferită.

1. La caracterizarea polarității moleculei nu se întrebuințează de multe ori lungimea directă (l), ci așa numitul moment al dipolului (p), care este produsul acestei lungimi cu mărimea unei sarcini electrice elementare, egală cu $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ unități electrostatice absolute. Cunoscând momentul dipolului (care se determină de obiceiu experimental), se poate ușor calcula lungimea lui (în cm). De exemplu pentru molecula de acid clorhidric
$\mu = 1{,}04 \cdot 10^{-18}$. De aici $l = (1{,}04 \cdot 10^{-18}) : (4{,}80 \cdot 10^{-10}) = 0{,}22 \cdot 10^{-8}$ cm $= 0{,}22$ Å.

2. Cunoscând din experiență lungimea dipolului (l) a unei molecule biatomice și distanța (d) dintre nucleele atomilor din care ea este compusă, se poate, prin împărțirea primei mărimi la cea de a doua, să obținem direct valoarea cantitativă a polarității, caracteristică pentru legătura de valență a moleculei date. De exemplu pentru HCl avem $l = 0{,}22$ Å și $d = 1{,}28$ Å. De aici se obține cifra 0,17, care a fost amintită

în paragraful precedent. Din nefericire, aplicarea unei astfel de metode a evaluării directe experimentale a polarității, este limitată deocamdată la acele puține cazuri, când pentru legătura dată, sunt cunoscute atât l cât și d.

Polaritatea unei molecule biatomice arată direct caracterul legăturii de valență ce există între atomii ce o formează. Polaritatea moleculei, în sine, poate să fie în acest caz evaluată cu o aproximație foarte relativă, plecând dela temperatura de topire sau de fierbere a combinației examinate: la substanțe cu molecule ionice, amândouă aceste temperaturi au valori ridicate, la nepolare — foarte mici.

Combinațiile construite după tipul legăturii polare se caracterizează prin câteva mărimi intermediare ale acestor temperaturi, care totuși sunt situate mai aproape de temperaturile respective ale moleculelor nepolare. Astfel substanțele examinate mai sus au următoarele constante:

	NaF	HF	FF
Temperatura de topire (°C)	995	− 83	− 218
Temperatura de fierbere (°C)	1702	+ 20	− 187

In cazuri mai complicate este oarecum necesar a deosebi caracterul general al moleculei cât și caracterul diferitelor sale legături. O însemnătate decisivă pentru prima o are adesea prezența sau lipsa ionilor. Dacă ionii sunt de față, atunci substanța examinată se comportă, în ceea ce privește topirea și volatilitatea, ca și substanțele constituite din cele mai simple molecule ionice; în caz contrariu, asemănător celor constituite în cele mai simple molecule polare sau nepolare. De exemplu, la SO_3 nu există legături ionice și punctul lui de topire este la $+17°$. Dimpotrivă, la Na_2SO_4 legătura sodiului cu oxigenul este ionică și această sare se topește numai la $+884°$. Caracterul diferitelor legături ale combinației compuse poate să fie schițat în linii mari, asemănător cazului moleculei biatomice, dacă sunt cunoscute proprietățile elementelor ce o compun și ordinea de combinare a atomilor acesteia între ei.

3. După cum este notat mai sus, caracterul legăturilor de valență între atomii care formează molecula, nu poate fi (exceptând unele cazuri mai simple) stabilit pe baza polarității, determinate experimental, a moleculei, în întregimea ei. De exemplu, moleculele de tip AB_4 sunt nepolare, dar aceasta nu înseamnă că electricitatea este distribuită absolut uniform între toți atomii care o formează. Cauza reală a nepolarității generale a acestor molecule, este legată de particularitățile structurii lor în spațiu (la care polaritățile fiecărui grup de trei legături se compensează exact cu polaritatea celei de a patra).

4. Caracteristica detaliată a repartiției electricității în interiorul moleculei, cere stabilitatea saturației în electroni a fiecărui atom ce compune molecula dată. Acest grad de saturație electronică a atomului poate să fie exprimat cu ajutorul *sarcinii lui efective* (Z). Aceasta din urmă se determină (în unități e), ca o sumă algebrică a polarității legăturilor, care unesc atomul dat cu toți ceilalți.

Pentru cazul moleculelor de tip AB_x (vezi §4, 6) vom avea: $Z_B = p_{BA}$ și $Z_A = x \cdot p_{AB}$. De exemplu în molecula apei $p_{HO} = 0{,}34$, de unde $Z_H = +0{,}34$ și $Z_O = -0{,}68$. Prin calcularea directă din date experimentale (a structurii spațiale și a momentului dipoli al ambilor), obținem valori care aproape coincid cu $Z_H = +0{,}33$ și $Z_O = -0{,}66$. Din nefericire, posibilitățile de calculare teoretică ale sarcinilor efective, se mărginesc deocamdată la cele mai simple molecule de tip AB_x.

Cu toate că formula structurală a moleculei (I § 6) ne arată ordinea de combinare a atomilor între ei, totuși această formulă nu ne spune nimic

despre repartiţia lor în spaţiu. Totuşi, pentru rezolvarea multor probleme de chimie, cunoaşterea unei astfel de repartiţii este de o mare însemnătate. Actualmente cunoaştem o serie de metode care ne permit să determinăm *structura spaţială a moleculei*, obţinând astfel o reprezentare cu mult mai precisă a acesteia. Tipurile de structuri spaţiale ale moleculelor celor mai simple AB_x sunt arătate în fig. 50.

5. Deoarece molecula biatomică AB poate fi numai lineară, pentru a avea reprezentarea ei completă este destul de a cunoaşte distanţa (d) dintre nucleele ambilor atomi. Această distanţă este de obiceiu de 1...3 Å.

Moleculele triatomice AB_2 au, în majoritatea cazurilor, forma unui triunghiu echilateral cu atomul A în vârf. Pentru descrierea lor exactă trebue cunoscută nu numai distanţa d, dar şi unghiul din vârful triunghiului (α). Mai rar se întâlneşte forma lineară a moleculelor AB_2, care poate fi considerată ca un caz particular a celei triunghiulare (când $\alpha = 180^0$).

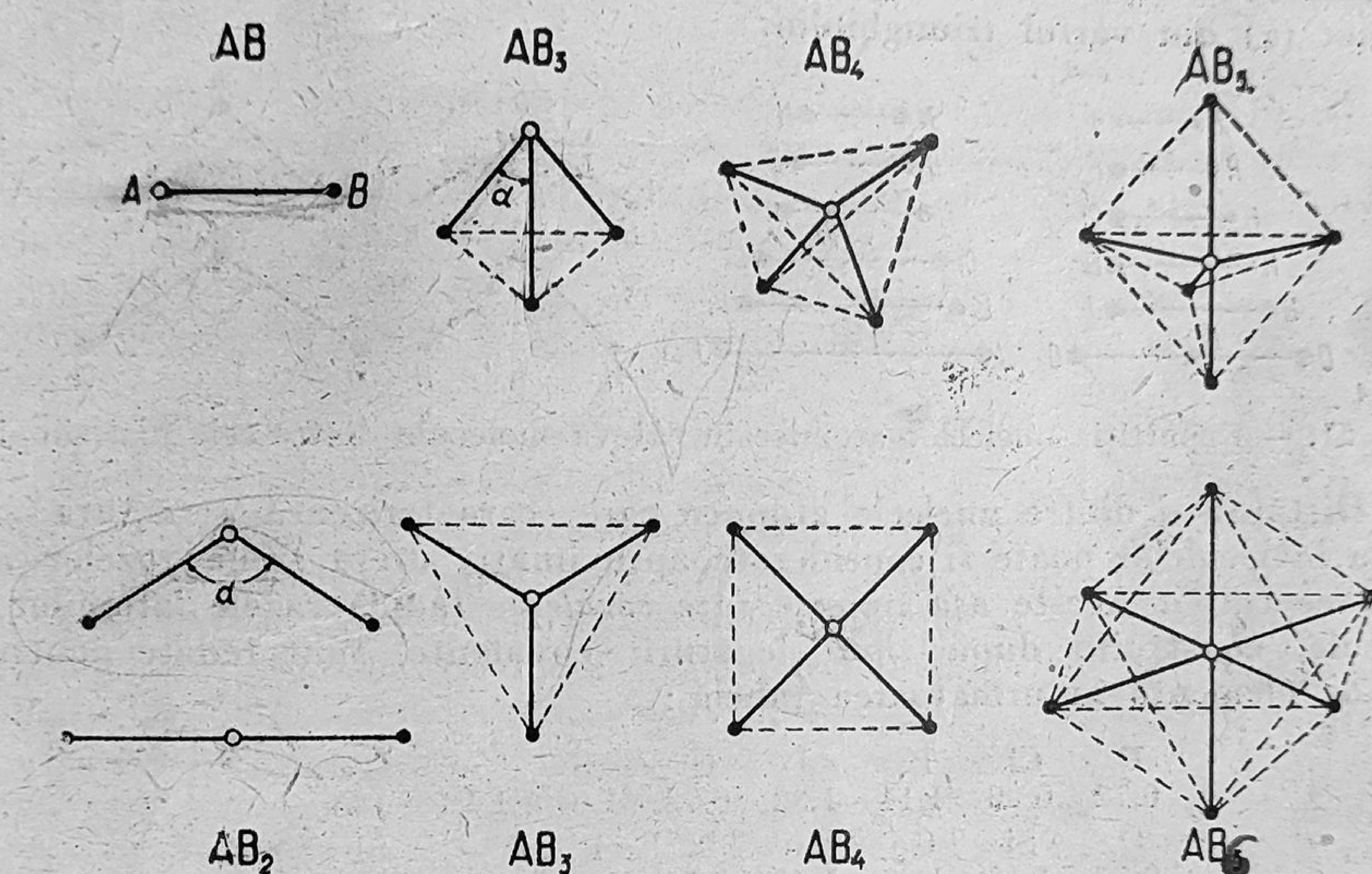


Fig. 50. — Tipuri de structuri spaţiale ale moleculelor AB_x.

Pentru moleculele AB_3, forma cea mai obişnuită este o piramidă triunghiulară cu atomul A în vârf. In afară de distanţa d, pentru descrierea precisă a structurii, trebue cunoscut în plus, fie unghiul (α), fie înălţimea vârfului piramidei (h). Mai puţin caracteristică pentru molecula AB_3 este forma triunghiului plan cu atomul A în centru, care poate fi considerat ca un caz particular al structurii obişnuite piramidale (când $\alpha = 120^0$ şi $h = 0$).

Structura moleculelor AB_4 corespunde în majoritatea cazurilor cu forma unui tetraedru regulat cu atomul A în centru. Deoarece unghiurile într'un tetraedru regulat sunt egale între ele şi au o mărime determinată (unghiul central $\measuredangle BAB = 109{,}5^o$), pentru a avea reprezentarea exactă a structurii, este de ajuns a se cunoaşte distanţa d. Forma unei piramide pătrate cu atomul A la vârf nu este caracteristică pentru moleculele AB_4, dar câteodată se întâlneşte cazul $h = 0$ — un pătrat plat cu atomul A în centru. Ca şi la un tetraedru regulat, această structură poate fi precis determinată numai prin mărimea d, deoarece unghiurile sunt aici de asemenea egale între ele şi determinate în plan ($\measuredangle BAB = 90^0$).

Combinațiile atomice de tip AB_5, care se întâlnesc rar în chimie, au de obiceiu structura unei bipiramide triunghiulare cu atomul A în centru. Ne putem ușor reprezenta această figură spațială, dacă ne imaginăm două piramide triunghiulare regulate, având suprapuse bazele lor. Contrariu cazului anterior, combinațiile atomice de tipul AB_6 se întâlnesc în chimie foarte des. Pentru acestea este caracteristică forma unui octaedru regulat (cub) cu atomul A în centru. Deoarece unghiurile într'un octaedru sunt egale și determinate ($\measuredangle BAB = 90^0$), pentru caracterizarea precisă a structurii spațiale este de ajuns a se cunoaște distanța d.

6. Dacă atomii care sunt legați cu atomul central A nu sunt identici, atunci structurile simple descrise mai sus suferă o deformare oarecare, din care cauză descrierea lor se complică. Astfel, în cazul moleculei triatomice ABC trebue cunoscute nu una, ci două distanțe (d_{AB} și d_{AC}); pentru moleculele tetraatomice $ABCD$ — trei distanțe și trei unghiuri etc. Din cauza unei astfel de complicații a problemei, structurile spațiale ale unor asemenea molecule sunt deocamdată destul de puțin studiate.

In fig. 51 se pot vedea structurile determinate experimental ale unor molecule de tip AB și AB_2, în care distanțele între nuclee (d) sunt date în angströmi. Pentru molecule triunghiulare, sunt date de asemenea mărimile unghiurilor (α) din vârful triunghiului.

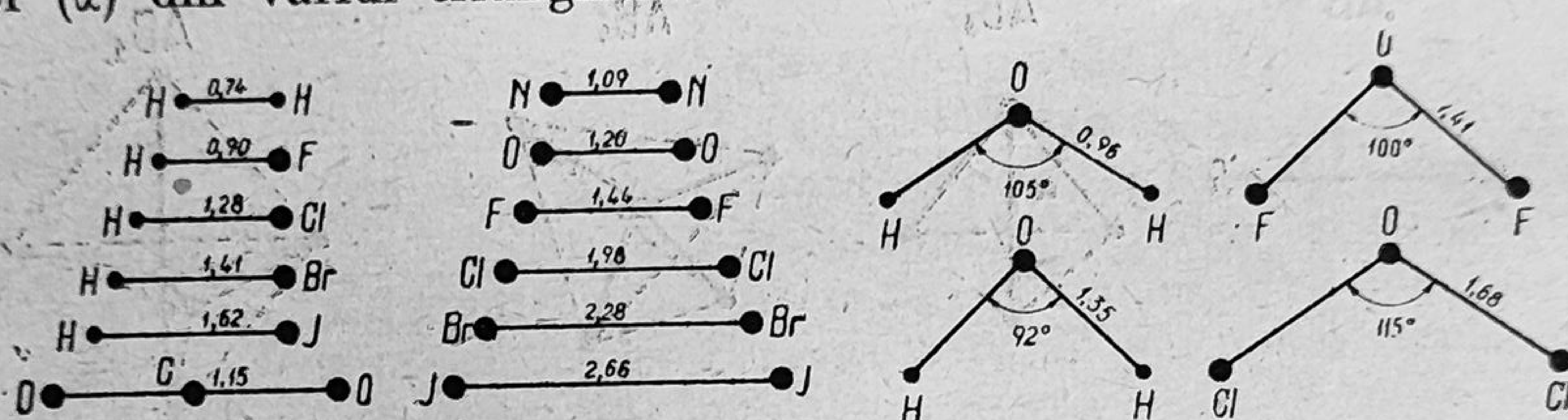


Fig. 51. — Repartiția nucleelor atomice în câteva molecule dintre cele mai simple.

Distanța d dintre nucleele atomice care caracterizează structura spațială a moleculelor poate fi considerată aproximativ drept suma razelor atomilor respectivi. Aceste așa numite *raze covalente* (adică razele atomilor în molecule, construite după tipul legăturii covalente) sunt redate pentru o serie de elemente în următoarea tabelă:

F	Cl	Br	J	O	S	Se	Te	
0,72	0,99	1,14	1,33	0,73	1,04	1,16	135	Å
C	Si	Ge	Sn	N	P	As	Sb	
0,77	1,16	1,27	1,40	0,74	1,11	1,22	1,41	Å

Mărimea razei covalente a hidrogenului este mai puțin constantă decât altele, dar în majoritatea cazurilor această mărime este apropiată de 0,30. O simplă însumare a două raze covalente ne dă mărimea aproximativă pentru d într'o moleculă oarecare. De exemplu, pentru molecula HCl căpătăm $d = 0{,}30 + 0{,}99 = 1{,}29$ Å, pe când o determinare experimentală ne dă $d = 1{,}28$ Å.

7. Mărimile razelor covalente de mai sus, corespund unei simple legături covalente dintre atomii examinați. In prezența legăturii duble, razele covalente se micșorează cu circa 0,10 Å și în prezența legăturii triple cu 0,17 Å.

§ *6.* **Forțele intermoleculare.** Ca pretutindeni în natură, și între molecule acționează forțele gravitației universale, care sunt direct proporționale cu produsul maselor corpurilor ce reacționează și invers proporționale cu pătratul

distanței dintre centrele lor (legea lui Newton). Totuși, din cauza dimensiunilor infime ale maselor moleculelor, aceste forțe sunt așa de mici, că practic ele pot fi neglijate. Cu toate acestea, chiar numai din însuși faptul existenței stărilor de agregare solide și lichide ale substanței, noi știm că forța de atracție, mai mult sau mai puțin puternică, a moleculelor există incontestabil. Clarificarea naturii forțelor intermoleculare a devenit posibilă numai pe baza desvoltării științei despre structura intimă a substanței. S'a dovedit că ele sunt forțe de natură electrică și în același timp capabile de a se manifesta în diferite forme. Cea mai simplă din aceste forme este determinată de cunoscuta **lege a lui Coulomb** (1785) conform căreia *forța de acțiune între două particule cu sarcină electrică este direct proporțională cu produsul sarcinilor lor și invers proporțională cu pătratul distanței dintre centrele lor*.

1. Este deseori mai just a se vorbi nu despre forțe, ci despre energia reacției, forțele urmând a caracteriza reacția particulelor între ele. Aspectul general al legii lui Coulomb nu se schimbă prin aceasta, la numitor va fi însă nu pătratul distanței, ci distanța la puterea întâi.

Aceste așa numite *forțe ale lui Coulomb* joacă un rol primordial în acțiunea dintre doi ioni; este totuși evident că ele nu pot acționa între *moleculele neutre* lipsite de sarcini electrice suplementare. Pentru înțelegerea esenței reacției acestora între ele, este necesar a se clarifica, în prealabil, problema generală a comportării moleculelor față de câmpul electric exterior.

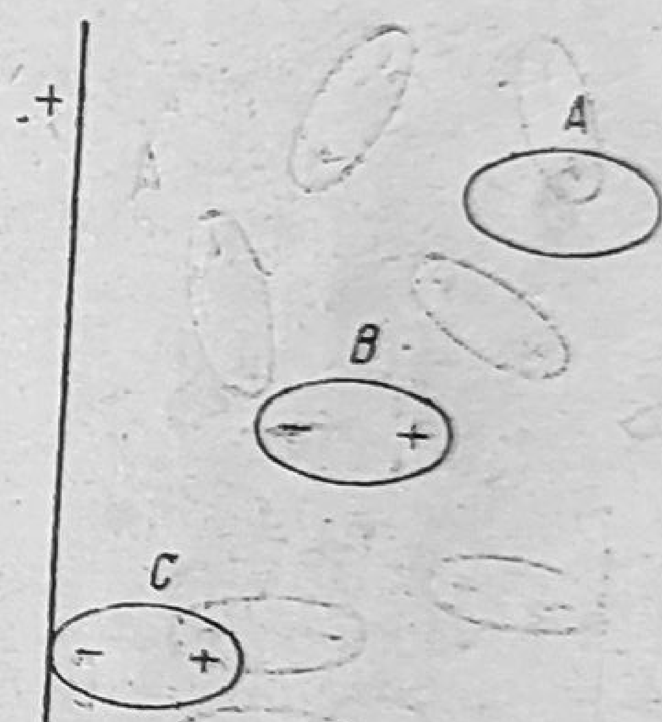


Fig. 52. — Polarizarea unei molecule nepolare.

Să analizăm mai întâi cazul cel mai simplu, al unei molecule *nepolare* (*A*, fig. 52). Dacă această moleculă în mișcarea ei desordonată se va apropia destul de mult de sursa unui câmp electric, atunci acest câmp va începe să aibă o influență vizibilă asupra nucleelor atomice cât și a electronilor ce intră în compoziția moleculei date: toate particulele încărcate cu aceeași electricitate ca și câmpul electric respectiv vor fi respinse de acesta. Toate particulele cu sarcină contrară vor fi atrase. Ca rezultat, centrele de greutate electrică ale sarcinilor pozitive cât și negative vor fi deplasate unul față de altul și în moleculă va apare un *dipol* (*B*, fig. 52). Prezența acestui dipol va determina o atragere ulterioară a moleculei de sursa câmpului electric, în care timp dipolul moleculei se va mări (*C*, fig. 52).

După cum se vede din cele expuse mai sus, apariția dipolului într'o moleculă nepolară este legată direct de *deformarea* acesteia, adică de o deviere dela structura intimă normală care, în lipsa influențelor din afară, este cea mai stabilă. De aceea dipolul indus, format prin acțiunea câmpului electric, se păstrează numai atât timp cât acționează câmpul electric. Mărimea unui astfel de dipol indus va fi cu atât mai mare, cu cât este mai intens câmpul și cu cât se deformează mai ușor molecula dată; adică cu cât deformabilitatea moleculei este mai însemnată.

Aceasta din urmă este, în general, cu atât mai mare, cu cât este mai puternică deplasarea trecătoare a nucleelor și electronilor care formează molecula

unele față de celelalte. Deoarece electronii cei mai periferici sunt cei mai slab legați de nucleele atomice, tocmai deplasarea lor, sub acțiunea câmpului electric exterior, joacă rolul cel mai important la deformare.

2. In cazul atomilor de acelaşi tip din punct de vedere chimic (de exemplu gazele inerte), soliditatea legăturii electronilor periferici se determină în primul rând prin distanța lor de nucleu, care poate fi estimată cu totul aproximativ după numărul straturilor electronice ale atomului : cu cât sunt mai multe straturi, cu atât electronii din stratul exterior sunt mai slab legați de nucleu. De aceea, cu mărirea numărului de straturi electronice în atomi de acelaşi tip chimic, deformabilitatea lor creşte. De exemplu, la trecerea dela He (cu un strat electronic) la Xe (cu cinci straturi electronice), deformabilitatea se măreşte de 20 de ori.

3. Cu toate că, din cauza prezenței acțiunilor interatomice, chiar deformabilitatea moleculei nu este o simplă sumă a deformabilităților care o compun, totuşi însemnătatea distanței stratului electronic periferic al fiecărui nucleu de atom rămâne în vigoare. Un alt factor important este însăşi atomicitatea moleculei : cu cât are mai mulți atomi, cu atât la condiții egale este mai mare deformabilitatea ei generală. Deoarece şi mărimea numărului straturilor electronice din fiecare atom (ea este legată de creşterea greutății atomice), cât şi mărimea numărului atomilor din moleculă duce în mod inevitabil la creşterea masei acesteia, se poate afirma cu totul aproximativ că în rândul substanțelor chimice asemănătoare, deformabilitatea creşte pe măsura creşterii greutății moleculare.

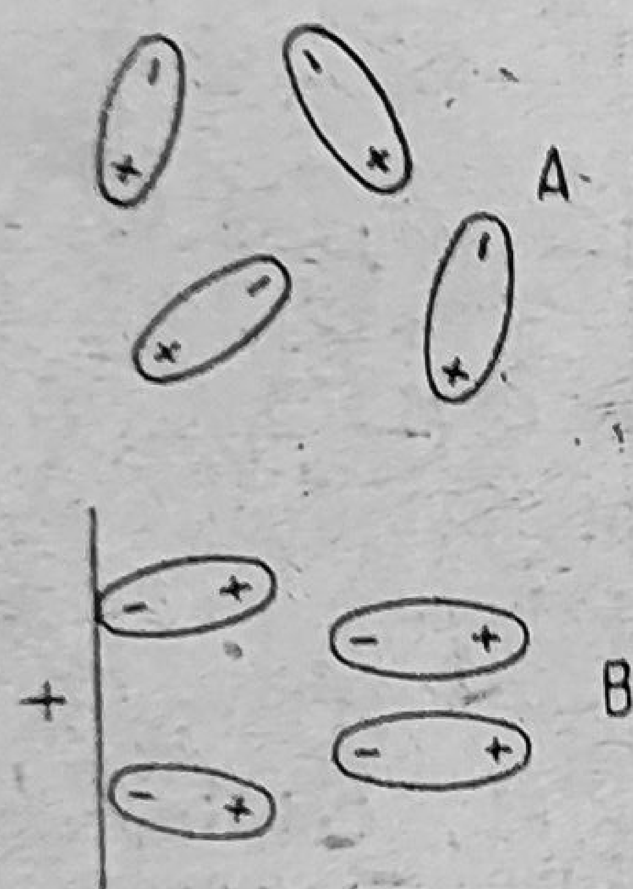


Fig. 53. — Polarizarea moleculelor polare.

In cazul moleculelor polare care posedă un dipol constant (sau permanent, acțiunea unui câmp electric exterior se manifestă puțin mai diferit decât în cazul moleculelor nepolare. Repartizate desordonat în lipsa lui (*A*, fig. 53), moleculele polare, sub acțiunea câmpului, se întorc spre el cu capetele dipolilor lor care au sarcină electrică contrarie, adică se orientează într'un anumit fel față de câmp (*B*, fig. 53). In acelaşi timp are loc o deformare oarecare a moleculelor în urma căreia dipolii lor se măresc. In acest fel, polarizarea unei molecule polare, adică rezultatul total al acțiunii câmpului electric asupra acesteia, se compune din două efecte separate — orientarea moleculei şi deformarea acesteia :

polarizare = orientare + deformare

La toate celelalte condițiuni egale, orientarea moleculei se realizează cu atât mai uşor, cu cât este mai mare dipolul ei. De aceea, având câmpuri electrice relativ slabe, moleculele se vor orienta şi atrage cu atât mai bine, cu cât sunt mai polare.

Pe măsura măririi forței câmpului, deformabilitatea moleculei începe să aibă o importanță din ce în ce mai mare. Dipolul indus, care apare din cauza deformării, însumându-se cu cel permanent, poate să mărească într'atât pe cel din urmă, că o moleculă mai puțin polară la început, dar mai uşor deformabilă, va deveni după aceea mai polară şi va fi atrasă mai puternic. Acelaşi lucru, la câmpuri electrice destul de puternice şi la o deformabilitate uşoară, poate avea loc şi pentru moleculele nepolare, a căror polarizare se reduce numai la o deformare.

4. Deoarece deformabilitatea particulelor complexe, pe direcții diferite, este în general diferită, dipolul indus, care apare la deformarea moleculei polare, poate să

nu coincidă cu direcția celui permanent. In acest caz, dipolul rezultat va reprezenta suma geometrică a ambelor componente (care se găsește după regula paralelogramului forțelor).

5. Deformarea moleculelor în câmpul electric este legată de învingerea rezistențelor interioare, ce se opun la schimbarea structurii și de aceea nu depinde practic deloc de temperatură. Din contră, orientarea se reduce la învingerea repartizării desordonate a moleculelor, condiționată de mișcarea lor datorită căldurii. Cu cât este mai mare temperatura, cu atât este mai intensă această mișcare și cu atât este, prin urmare, mai dificilă orientarea. In legătură cu aceasta, numai partea de orientare datorită polarizării (și împreună cu ea polarizarea moleculelor polare), se micșorează cu creșterea temperaturii. Dimpotrivă, numai partea datorită deformabilității (și cu ea polarizarea moleculelor nepolare, condiționată numai de aceasta), rămâne neschimbată. In acest fel, rolul relativ al deformării în polarizarea moleculelor polare, se mărește tot mai mult, pe măsura creșterii temperaturii.

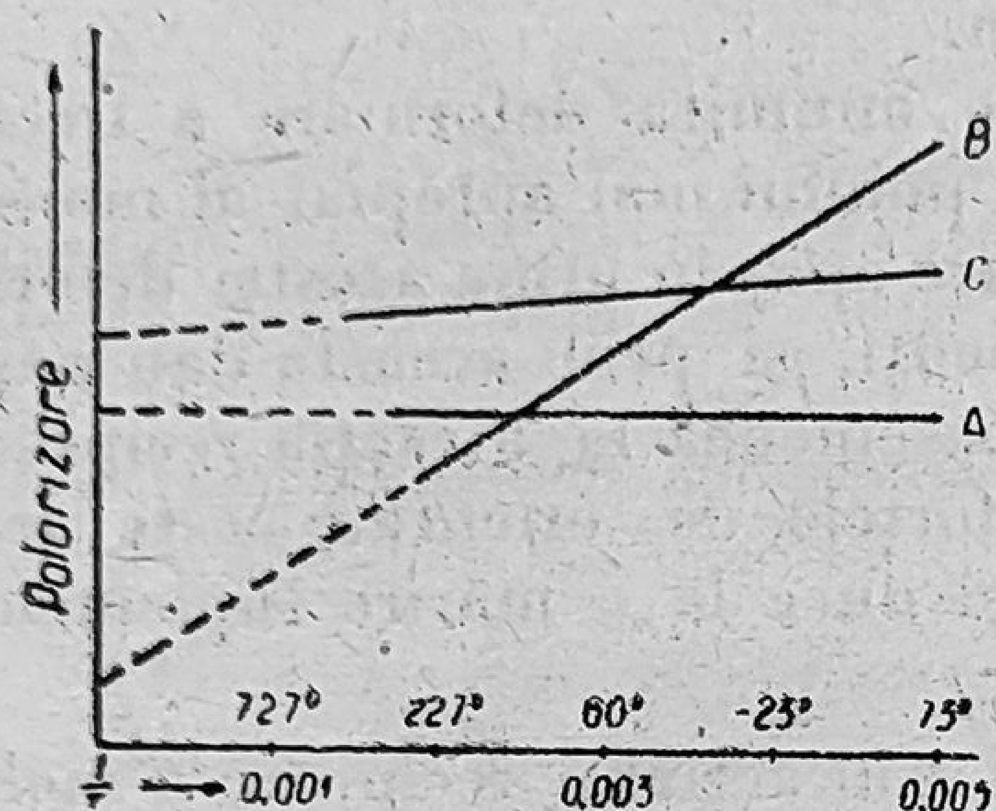


Fig. 54. — Variația polarizării cu temperatura.

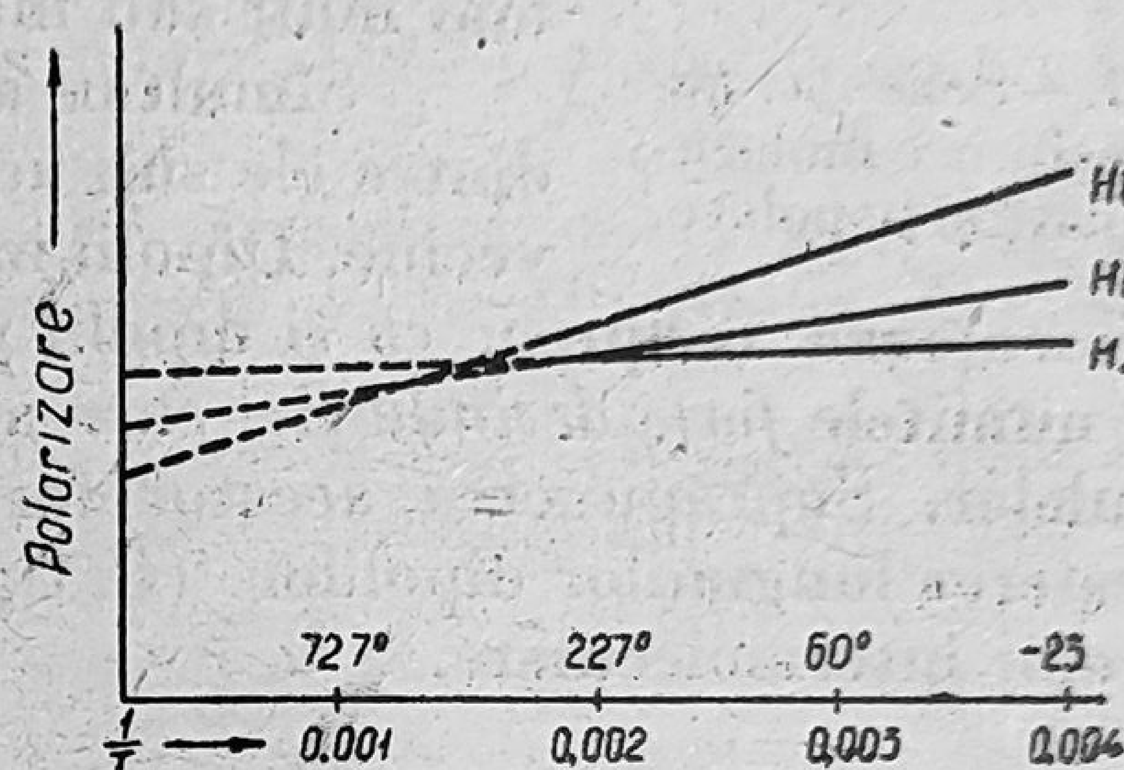


Fig. 55. — Polarizarea compușilor halogenați ai hidrogenului.

6. Din reprezentările expuse mai sus decurge direct principiul metodei experimentale de bază pentru studiul polarității moleculelor și a deformabilității lor. Dacă pe diagrama (fig. 54) notăm pe axa absciselor valorile $(1/T)$, mărimile temperaturii absolute la care se efectuează măsurarea polarizării, iar valorile polarizării le notăm pe axa ordonatelor, atunci pentru fiecare fel de molecule, toate punctele separate determinate experimental se dispun pe o linie dreaptă. Dacă aceasta din urmă merge paralel cu axa absciselor, (A, fig. 54), aceasta înseamnă că polarizarea moleculelor de un tip dat nu depinde de temperatură, deci că aceste molecule nu sunt polare. Cu cât este mai mare unghiul de înclinare al liniei drepte față de axa absciselor, cu atât este mai mare dependența polarizării de temperatură, ceea ce înseamnă că partea de orientare a polarizării moleculelor este mai mare și deasemenea și polaritatea lor. Plecând dela valoarea numerică a unghiului de înclinare, se poate calcula mărimea dipolului permanent al moleculelor date. Pe de altă parte, segmenții ce sunt tăiați pe axa ordonatelor de prelungirile dreptelor experimentale sunt o măsură directă a deformării suferite de molecule într'un câmp electric dat. Intr'adevăr, poziția axei ordonatelor corespunde unei temperaturi infinit de mari, la care partea de orientare a polarizării devine egală cu zero și toată polarizarea este determinată numai de efectul de deformare. Din liniile drepte (fig. 54) se poate prin urmare deduce toată caracteristica electrică a moleculelor. Astfel dreapta B corespunde moleculelor cu un dipol permanent mare și cu o deformabilitate mică, dreapta C moleculelor cu un dipol permanent mic și cu o deformabilitate mare, etc. Drept exemplu, în fig. 55 se arată datele experimentale pentru compușii halogenați ai hidrogenului.

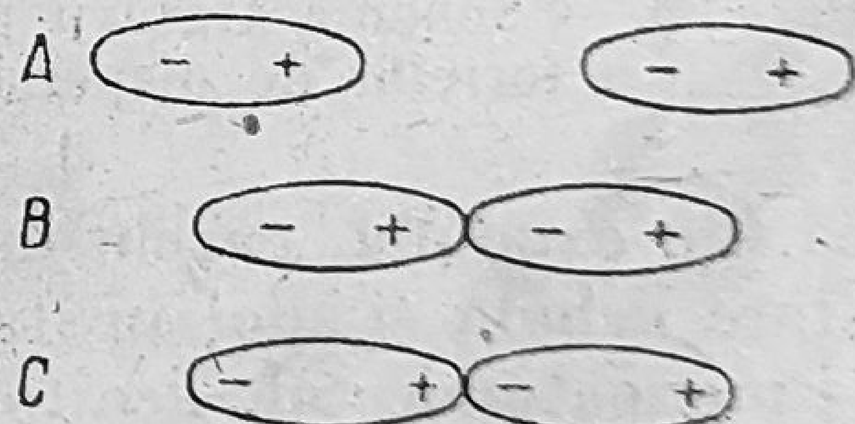


Fig. 56. — Schema reacției dintre două molecule polare.

Pe baza celor examinate mai sus se poate acum trece la problema care ne interesează direct, despre acțiunea intermoleculară. Fie două molecule polare

situate destul de aproape una lângă alta. Deoarece capetele (polurile) dipolilor lor cu sarcină electrică de acelaşi sens se resping reciproc, iar cele cu sarcină contrarie se atrag, ambele molecule tind să se orienteze una faţă de alta în aşa fel ca în vecinătate să apară tocmai polurile de sens invers. La o astfel de repartizare (*A*, fig. 56), atragerea reciprocă a polilor de sens invers se compensează numai parţial cu respingerea reciprocă a polilor de acelaşi sens, care se găsesc mai departe unul de altul. Astfel între molecule acţionează forţele de atracţie condiţionate de acţiunea reciprocă a dipolilor lor permanenţi şi care poartă denumirea de *forţe de orientare*. Datorită existenţei acestora din urmă, ambele molecule se apropie (*B*, fig. 56) şi se atrag mai mult sau mai puţin.

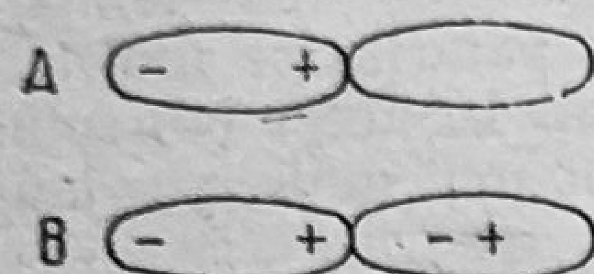


Fig. 57.—Schema acţiunii reciproce moleculelor polare şi nepolare.

Simultan are loc o anumită deformare a fiecăreia dintre ele sub acţiunea polului mai apropiat al moleculei vecine. Dipolii induşi care apar în urma acestei deformări se influenţează reciproc, ca şi dipolii permanenţi, şi prin aceasta dau naştere la aşa numitele *forţe de inducţie*, care apar deasemenea la atracţia reciprocă a moleculelor. Suprapunerea acestor forţe cu forţele de orientare este legată de creşterea lungimilor dipolilor (*C*, fig. 56) şi duce la o mărire suplementară a acţiunii intermoleculare.

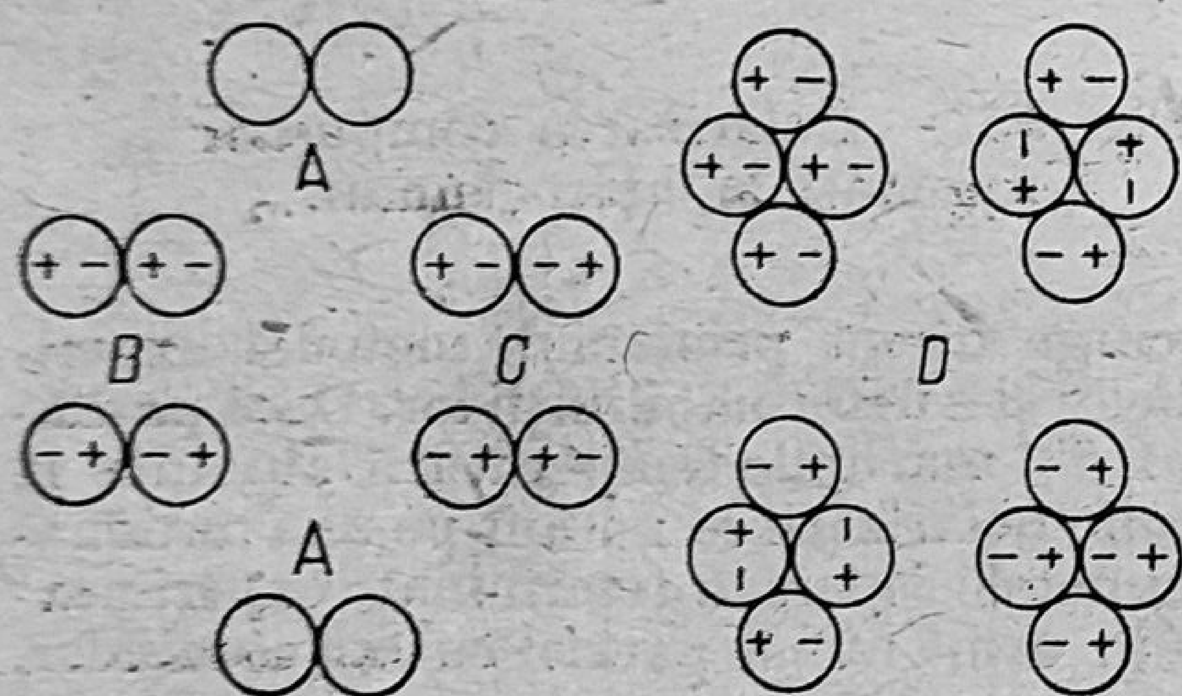


Fig. 58. — Schema tratării prin modele a forţelor de dispersiune.

Cazul acţiunii reciproce a moleculelor polare cât şi nepolare (*A*, fig. 57) se deosebeşte de cel examinat mai sus numai prin faptul că la început, în moleculele nepolare, apare dipolul indus (*B*, fig. 57), care şi reacţionează după aceea cu dipolul moleculei polare. Dimpotrivă, cazul acţiunii reciproce a două molecule nepolare cere principial o altă tratare. Intr'adevăr, faţă de lipsa dipolilor permanenţi în ambele molecule, între ele pare că nu ar trebui să apară niciun fel de atracţie. Totuşi, noi ştim că, de exemplu, gazele inerte, la o scădere suficientă de temperatură, trec în stare lichidă şi apoi în stare solidă. De aci decurge că între moleculele nepolare şi monoatomice ale acestor gaze acţionează anumite forţe de atracţie.

Stabilitatea naturii aşa numitelor *forţe de dispersiune* a fost posibilă abia de curând şi s'a arătat că apariţia lor este strâns legată de acea mişcare neîntreruptă în care se găsesc părţile interioare componente ale moleculelor — nucleele atomice şi electronii. O oarecare reprezentare concretă în modele asupra forţelor dispersate se poate obţine din fig. 58.

Să ne închipuim doi atomi de gaz inert aşezaţi foarte aproape unul de altul (*A*, fig. 58). Datorită rotaţiei neîntrerupte a electronilor cât şi mişcării vibratorii a nucleelor, în fiecare din ele poate avea totdeauna loc o schimbare temporară a unei părţi de orbită electronică faţă de nucleu şi prin aceasta va fi determinată apariţia temporară a dipolului. Dar fiecare din aceşti dipoli, cu sarcinile sale, va influenţa orientarea unui dipol temporar asemănător, care apare în atomul vecin influenţând într'un mod bine determinat sensul vecinătăţii

preferenţiale a polilor de sens contrar (*B*, fig. 58) şi nu de acelaşi sens (*C*, fig. 58). Cu toate că dipolii care apar în acest fel pot să existe numai un timp foarte scurt, totuşi o anumită concordanţă de orientare va fi păstrată şi la fiecare apariţie ulterioară a lor (*D*, fig. 58). Datorită existenţei unei astfel de concordanţe cât şi caracterului uşor variabil al dipolilor înşişi, între atomi acţionează neîntrerupt forţe de atracţie, determinate de vecinătatea polilor de sens contrar care se reînnoiesc neîncetat. Aceste forţe de atracţie se şi numesc forţe de dispersiune.

Toate felurile de acţiuni intermoleculare, cercetate mai sus, sunt cunoscute sub denumirea de „*forţele lui Van-der-Waals*" [1]). Importanţa relativă a fiecărui fel de acţiune intermoleculară depinde, pentru diversele cazuri, în mod esenţial de două proprietăţi ale moleculelor ce acţionează : de polaritatea şi de deformabilitatea lor. Cu cât este mai mare polaritatea, cu atât este mai însemnat rolul forţelor de orientare ; cu cât este mai mare deformabilitatea, cu atât este mai însemnat rolul forţelor de dispersiune. In ceea ce priveşte forţele de inducţie, acestea depind de ambii factori, dar ele înseşi au de obiceiu un rol secundar.

7. Cele expuse pot fi bine ilustrate prin datele de mai jos ; acestea se referă la câteva molecule simple caracterizate prin diferite polarităţi şi deformabilităţi.

Valoarea relativă a diferitelor forţe componente ale lui Van-der-Waals

Substanţa	Lungimea dipolului molecular (Å)	Deformabilitatea relativă a moleculei ($H_2O=1$)	Forţele de orientare (%)	Forţele de inducţie (%)	Forţele de dispersiune (%)
H_2O	0,39	1,00	76,9	4,1	19,0
NH_3	0,32	1,49	45,0	5,3	49,7
HCl	0,22	1,78	14,4	4,2	81,4
HBr	0,16	2,42	3,3	2,2	94,5
HJ	0,08	3,65	0,1	0,4	99,5

Această tabelă ne arată că forţele de orientare au un rol predominant numai în cazul moleculelor de H_2O foarte polare şi relativ mai greu deformabile. Trebue subliniat că apa ocupă un loc excepţional ; ca regulă generală, deformabilitatea moleculelor foarte polare este mult mai mare decât la H_2O şi în reacţia lor rolul de bază îl au forţele de dispersiune. Aceasta se referă cu atât mai mult la moleculele puţin polare cât şi nepolare.

8. O importantă particularitate a forţelor de dispersiune, caracteristică lor, este *sfera lor de acţiune limitată*. Dacă energia acţiunii lui Coulomb slăbeşte proporţional cu puterea întâi a distanţei şi forţele de orientare slăbesc proporţional cu puterea a treia, atunci energia acţiunii de dispersiune cât şi de inducţie slăbeşte proporţional cu puterea a şasea a distanţei. Cu alte cuvinte, la dublarea distanţei dintre particule, acţiunea lui Coulomb devine de două ori mai slabă, acţiunea de orientare de opt ori şi acea de dispersiune de 64 ori. De aici reiese că pentru o simţitoare manifestare a forţelor de dispersiune este necesar un contact destul de strâns al particulelor în interacţiune.

A doua particularitate importantă a forţelor de dispersiune este *aditivitatea* lor ; orice particulă poate fi în acelaşi timp supusă acţiunii de dispersiune de către un număr

---

[1]) Van-der-Waals a dat prima oară (în anul 1873), ecuaţia stării gazoase, ţinând seama de atracţia reciprocă a moleculelor.

cât mai mare de particule, dacă acestea sunt situate destul de aproape de ea. In acelaşi timp, fiecare atom al unei molecule oarecare poate fi antrenat mai mult sau mai puţin, independent, în acţiunea de dispersiune de către atomii altor molecule. De aceea, acţiunea de dispersiune totală a moleculelor complexe se poate reda cu totul aproximativ, întru cât ea este compusă şi din acţiunile atomilor lor.

A treia particularitate importantă a forţelor de dispersiune este *universalitatea* lor. Dacă la particulele care interacţionează, pentru posibilitatea de manifestare a forţelor lui Coulomb, este necesară prezenţa unui surplus de sarcini electrice, iar pentru manifestarea forţelor de orientare — prezenţa dipolilor permanenţi, pentru forţele de dispersiune toate necesităţile de acest fel sunt înlăturate; la un contact destul de strâns, acţiunea de dispersiune apare între oricare particule. Cu toate că forţele de dispersiune sunt mai slabe decât cele ale lui Coulomb, totuşi ele joacă un anumit rol chiar şi în interacţiunile dintre ioni.

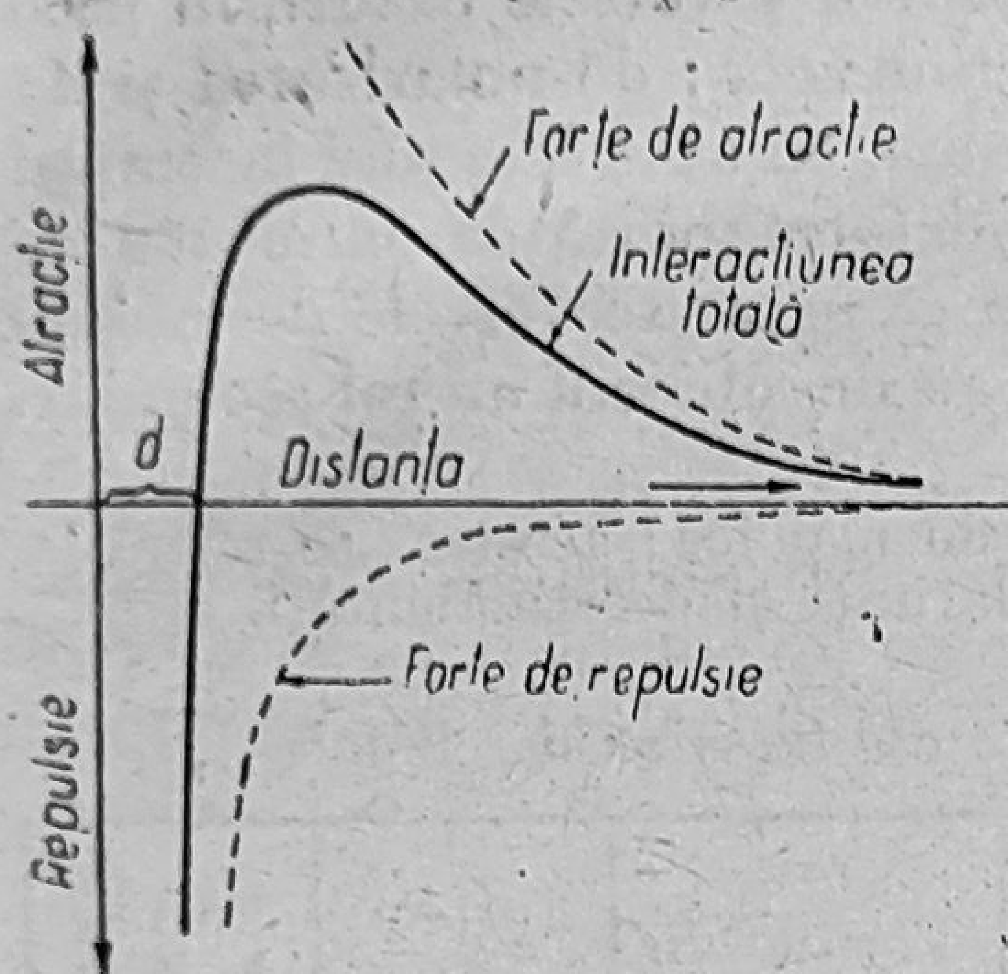


Fig. 59. — Schema forţelor de atracţie şi de respingere.

9. S'a indicat deja mai sus că gradul de manifestare al interacţiunii de dispersiune depinde, în cea mai mare măsură, de capacitatea de deformare a moleculelor aparente, care, pentru seria unor combinaţii chimice asemănătoare, creşte pe măsura creşterii greutăţii moleculare. In acelaşi timp, tocmai acţiunea de dispersiune determină, de regulă, forţele generale de atracţie care acţionează între molecule. Dar cu cât aceste forţe sunt mai importante, adică la temperaturi mai ridicate, cu atât mai greu se realizează trecerea substanţei corespunzătoare din starea de agregare solidă în cea lichidă şi apoi în cea gazoasă (vezi II, § 2). Tocmai de aceea se şi observă, de obiceiu, că în rândul substanţelor chimice asemănătoare, formate din molecule polare şi nepolare, ***temperaturile de topire cât şi de fierbere cresc pe măsura creşterii greutăţii moleculare.*** Un exemplu bun pentru ilustrarea acestei regularităţi generale, îl dă mersul schimbării ambelor constante în seria gazelor inerte.

Punctul de vedere a lui Van-der-Waals asupra caracterului general de manifestare al forţelor se deosebeşte principial de cel al lui Coulomb, prin faptul că forţele sunt de *un singur sens*. Forţele lui Coulomb pot acţiona în aceeaşi măsură atât ca atracţie (la sarcini de semn contrar), cât şi la respingere (la sarcini de acelaşi semn), pe câtă vreme forţele lui Van-der-Waals se manifestă în schimb numai în atracţie.

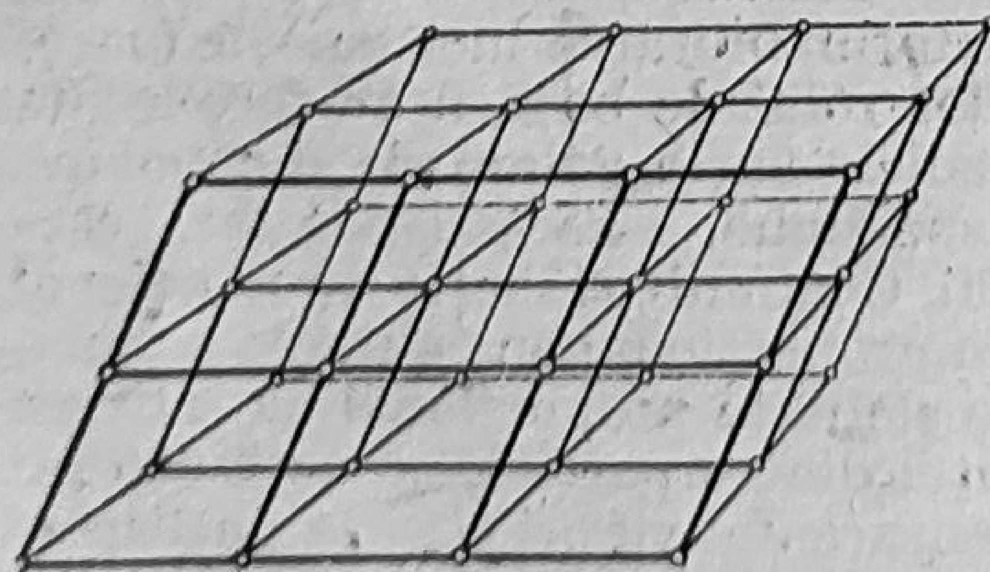


Fig. 60. — Exemplu de reţea spaţială.

Totuşi la o apropiere foarte mare a unor particule oarecare, începe să se manifeste brusc o pronunţată respingere reciprocă a straturilor lor electronice periferice. *Forţele de respingere*, care apar în acest mod, în condiţiuni de contact direct al particulelor, fiind extraordinar de mari, slăbesc totuşi mult mai repede pe măsura măririi distanţei decât forţele de atracţie (fig. 59). De aici rezultă că interacţiunea generală a particulelor prin apropierea lor se manifestă mai întâi printr'o atracţie reciprocă mereu crescândă, care apoi începe să slăbească cu apropierea şi care la urmă se transformă în respingere. Acea distanţă dintre centrele particulelor (d), la care atracţia se echilibrează cu respingerea,

corespunde unui echilibru stabil şi este caracteristică pentru structura spaţială a substanţei respective.

§ 7. **Structura corpurilor solide.** Contrariu particulelor de gaze şi de lichide care se deplasează comparativ lesne, particulele corpului solid pot să facă numai mişcări oscilatorii relativ neînsemnate în jurul anumitor puncte. S'a clarificat teoretic încă de mult că aceste puncte sunt repartizate în spaţiu după o lege strictă şi corespund unei reţele spaţiale de un tip oarecare (fig. 60).

O confirmare directă, prin experienţă, a acestei deducţii teoretice a devenit posibilă numai după lucrările lui Laue, care a arătat în anul 1912 că razele Röntgen deviază la trecerea lor printr'un cristal, iar caracterul devierii depinde de repartiţia particulelor cristalului. Schema dispozitivului lui Laue este

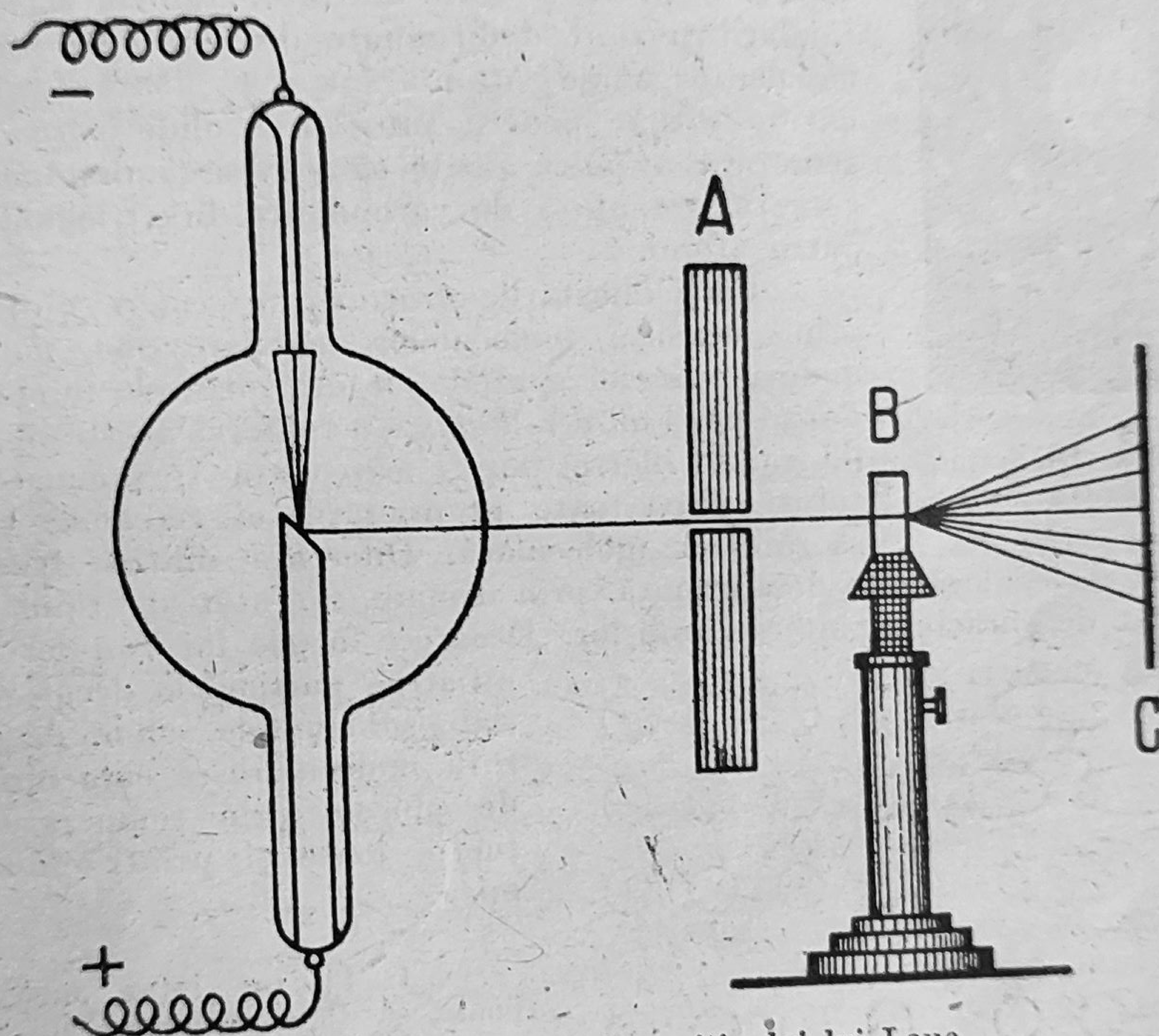


Fig. 61. — Schema dispozitivului lui Laue.

reprezentată în fig. 61. Un mănunchiu îngust de raze Röntgen, trecut printr'un orificiu într'un ecran de plumb *A*, trece apoi printr'un cristal *B* şi dă pe placa fotografică *C*, situată după cristal, un rând de pete care înconjoară regulat o pată centrală (provocată de raze nedeviate) după cum se vede în figura 62.

Calculele făcute pe baza unor asemenea fotografii permit nu numai stabilirea distribuţiei spaţiale reciproce a particulelor, dar şi obţinerea anumitor indicaţii în ceea ce priveşte natura acestora. Noi ştim actualmente că, din

corespunde unui echilibru stabil şi este caracteristică pentru structura spaţială a substanţei respective.

§ 7. **Structura corpurilor solide.** Contrariu particulelor de gaze şi de lichide care se deplasează comparativ lesne, particulele corpului solid pot să facă numai mişcări oscilatorii relativ neînsemnate în jurul anumitor puncte. S'a clarificat teoretic încă de mult că aceste puncte sunt repartizate în spaţiu după o lege strictă şi corespund unei reţele spaţiale de un tip oarecare (*fig.* 60).

O confirmare directă, prin experienţă, a acestei deducţii teoretice a devenit posibilă numai după lucrările lui Laue, care a arătat în anul 1912 că razele Röntgen deviază la trecerea lor printr'un cristal, iar caracterul devierii depinde de repartiţia particulelor cristalului. Schema dispozitivului lui Laue este

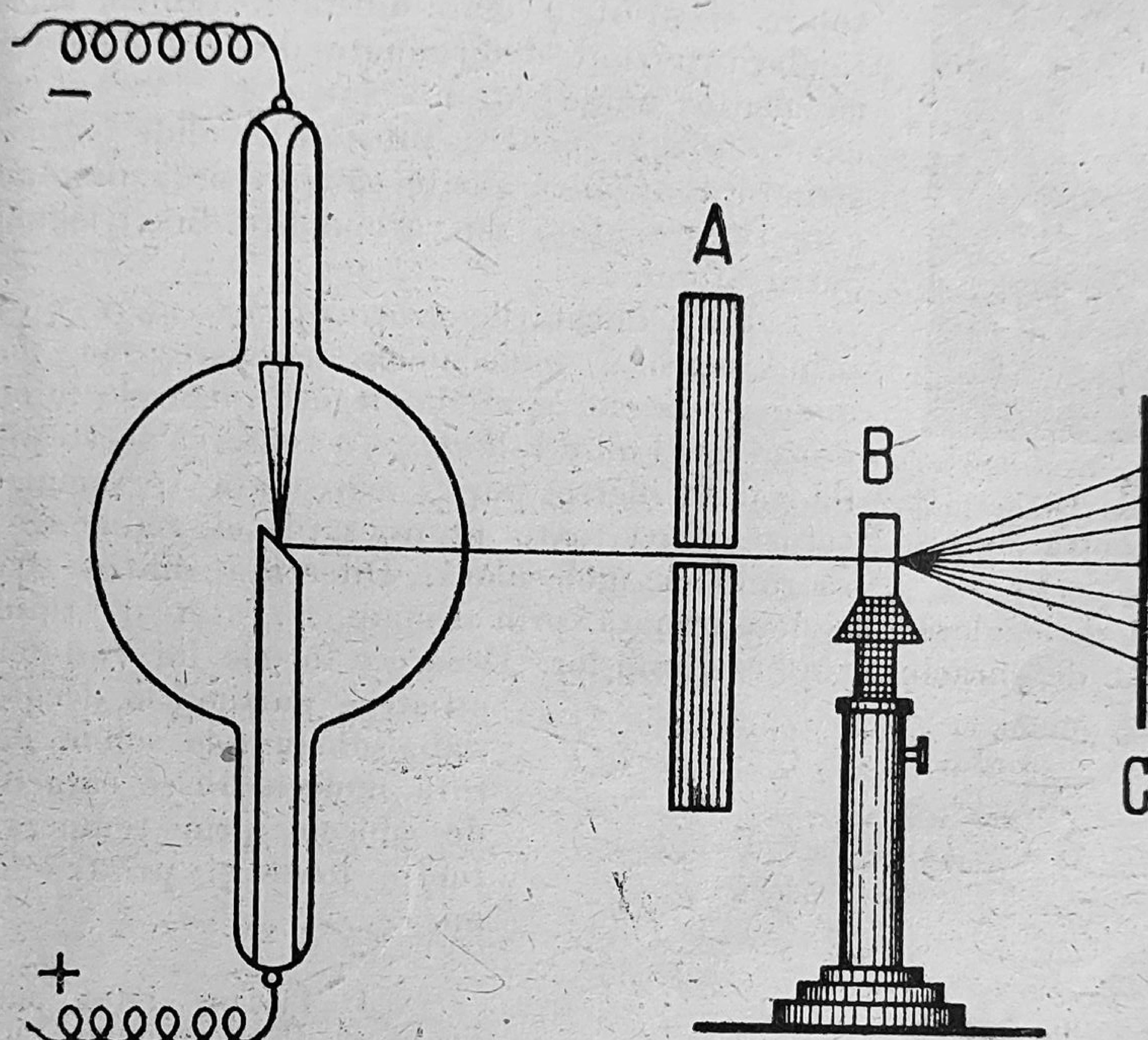


Fig. 61. — Schema dispozitivului lui Laue.

reprezentată în fig. 61. Un mănunchiu îngust de raze Röntgen, trecut printr'un orificiu într'un ecran de plumb *A*, trece apoi printr'un cristal *B* şi dă pe placa fotografică *C*, situată după cristal, un rând de pete care înconjoară regulat o pată centrală (provocată de raze nedeviate) după cum se vede în figura 62.

Calculele făcute pe baza unor asemenea fotografii permit nu numai stabilirea distribuţiei spaţiale reciproce a particulelor, dar şi obţinerea anumitor indicaţii în ceea ce priveşte natura acestora. Noi ştim actualmente că, din

acest punct de vedere, trebue distinse patru tipuri fundamentale de structuri ale substanțelor solide, arătate schematic în fig. 63.

Precum arată denumirea însăși, *structura atomică* se caracterizează, în primul rând, prin faptul că în nodurile rețelei spațiale sunt așezați individual *atomii*. Cei din urmă sunt uniți între ei prin legături *covalente* obișnuite (ceea ce este arătat în fig. 63 prin linii de legătură). Din cauza echivalenței absolute a tuturor acestor legături, noi nu avem niciun temeiu de a uni diferiți atomi în molecule separate, ci trebue să considerăm tot cristalul ca pe o singură moleculă gigantică.

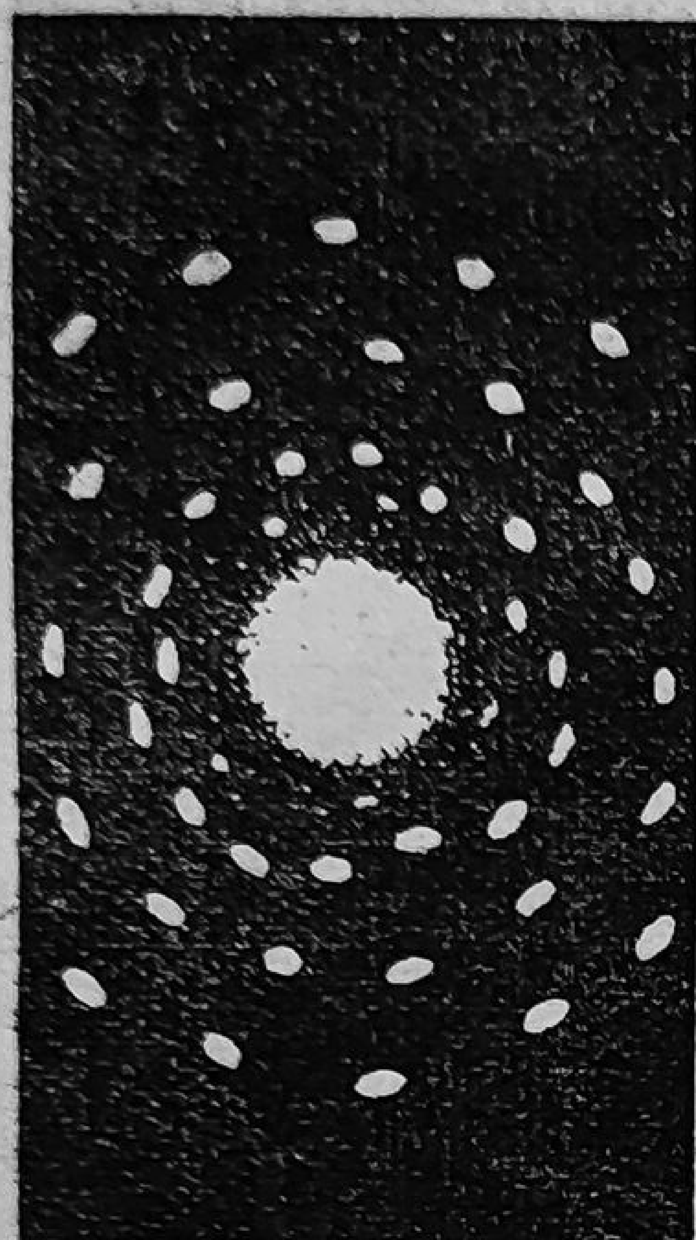


Fig. 62. — Diagrama Laue pentru MgO.

Substanțele solide formate după tipul atomic se caracterizează de obiceiu prin temperaturi înalte de topire și printr'o mare duritate. Ambele aceste particularități sunt determinate de faptul că legăturile covalente unesc atomii între ei foarte solid. Ca exemplu tipic pentru substanțe solide care posedă structura atomică poate să servească diamantul, în care fiecare atom de carbon este direct legat cu alți patru atomi.

Particularitățile *structurii moleculare* se stabilesc prin prezența moleculelor nepolare sau polare în nodurile rețelei spațiale, legate între ele numai prin *forțele lui Van-der-Waals*. Cu toate că aceste molecule (la gazele inerte) pot fi câteodată și monoatomice, totuși, după toate proprietățile ei, rețeaua continuă să rămână moleculară. Diferența dintre structurile atomice și moleculare este determinată, prin urmare, nu atât de tipul particulelor, cât de caracterul interacțiunii lor. Deoarece forțele lui Van-der-Waals nu atrag particulele decât relativ slab, substanțele solide de structură moleculară se caracterizează de obiceiu prin temperaturi de topire joase și printr'o duritate mică.

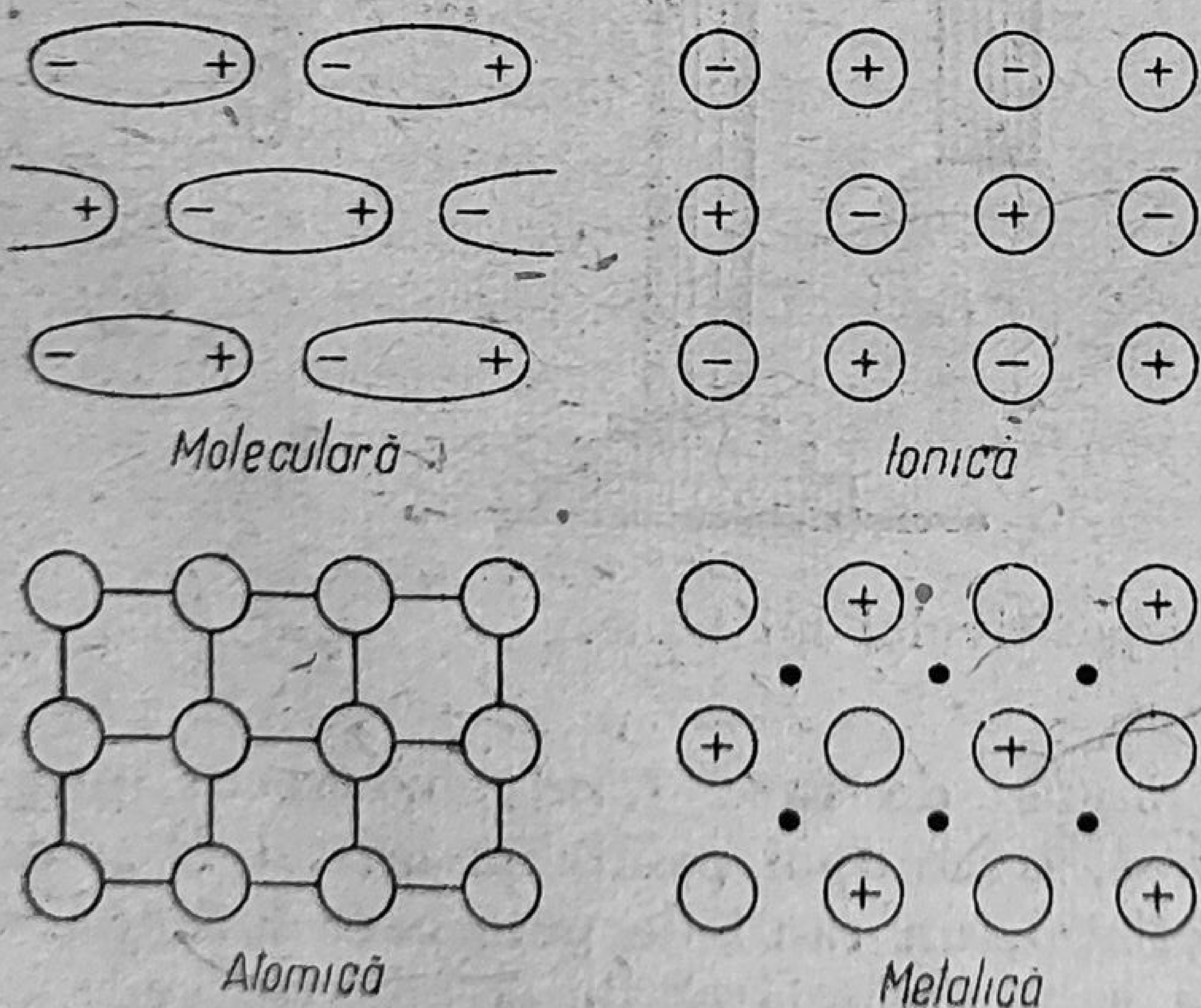


Fig. 63. — Structurile de bază ale substanței solide.

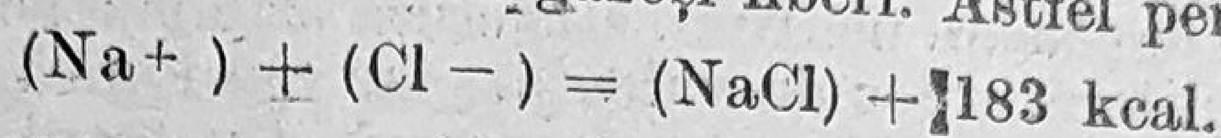
1. Fiecare rețea moleculară poate să fie descompusă în atomii componenți ai rețelei. O astfel de descompunere (adică stabilirea exactă a poziției fiecăruia din atomi), ne permite a trage importante concluzii, asupra structurii intime a moleculelor înseși.

Dimpotrivă, la examinarea proprietăților cristalului, acest lucru nu este necesar în majoritatea cazurilor, deoarece distanța dintre atomii din interiorul moleculei este, de obiceiu, cu mult mai mică decât distanța dintre moleculele învecinate. De aceea, în calitate de element primar al structurii, se poate considera molecula în totalitatea ei.

Tipică, pentru starea solidă a substanţelor formate din molecule ionice, este *structura ionică*, care se caracterizează prin prezenţa ionilor în nodurile reţelei spaţiale. După cum se vede din fig. 63, fiecare din aceştia se găseşte în legături absolut egale cu toţi ionii de semn contrar care îl înconjoară direct. Astfel, la trecerea în stare solidă, individualitatea moleculelor se pierde în întregime. Tot cristalul unei combinaţii ionice apare ca o singură moleculă gigantică.

Forţele lui Coulomb, care acţionează în structurile ionice, determină o atracţie mult mai puternică între particule decât forţele Van-der-Waals. In legătură cu acestea, atât temperaturile de topire cât şi duritatea compoziţiilor ionice sunt cu mult mai mari decât la substanţele formate din molecule polare sau nepolare.

2. Forţele de atracţie dintre ioni, în cristal, se caracterizează prin mărimea energiei reţelei cristaline, prin care se înţelege energia care poate să fie degajată la formarea unei gram-molecule de cristal din ionii gazoşi liberi. Astfel pentru NaCl (58,5 g) avem:



$$(Na^{+}) + (Cl^{-}) = (NaCl) + 183 \text{ kcal.}$$

Este evident că la descompunerea cristalului în ioni liberi, gazoşi, aceeaşi cantitate de energie a trebuit să fie consumată.

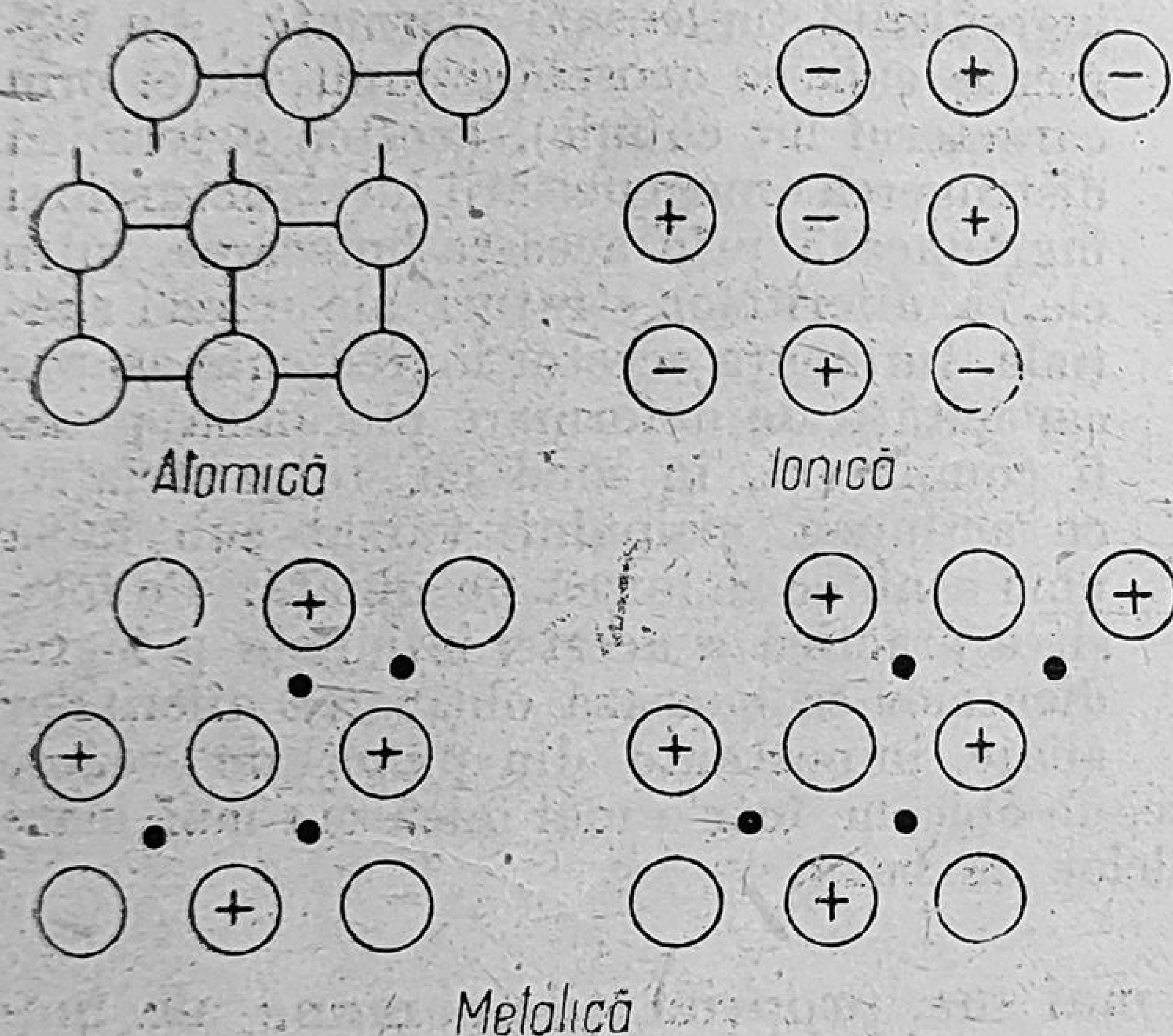


Fig. 64. — Schema deplasării straturilor în diferitele structuri.

Structura metalică, caracteristică pentru metale în starea lor de agregare solidă (lichidă), se deosebeşte esenţial de cele examinate mai sus, prin complexitatea ei. Conform reprezentărilor moderne, această structură conţine în acelaşi timp atomi neutri cât şi ionizaţi, adică acei din care s'au desfăcut o oarecare parte din electronii de valenţă. Deoarece toţi atomii unui metal oarecare sunt egali, fiecare dintre ei are şanse egale pentru ionizare. Cu alte cuvinte, trecerea electronului dela atomul neutru la cel ionizat poate să se petreacă fără cheltuială de energie. De aici rezultă că în structura metalică se realizează neîntrerupt un asemenea schimb de electroni şi că există întotdeauna un anumit număr de electroni liberi, adică nelegaţi într'un moment dat de anumiţi atomi. In schema din figura 63 aceşti electroni liberi sunt notaţi prin puncte.

Mărimile infime ale electronilor le permit acestora să se deplaseze destul de uşor în întregul cristal metalic. Cel din urmă poate fi considerat din această cauză ca o reţea spaţială de atomi neutri şi ioni pozitivi, cufundată în atmosfera „gazului electronic". Deoarece fiecare dintre elementele structurale ale cristalului metalic nu are preferinţa de a se lega cu vreun altul, întregul cristal de acest fel reprezintă o singură moleculă gigantică.

Prezenţa electronilor liberi în toate structurile metalice determină existenţa proprietăţilor comune ale metalelor. Printre acestea se numără, în primul

rând, acele caracteristice comune ale tuturor metalelor (şi care corespund proprietăţilor optice ale gazului electronic), cum ar fi aspectul lor exterior opac, luciul metalic cât şi, în majoritatea cazurilor, culoarea cenuşie. De libertatea de deplasare a electronilor este direct legată conductibilitatea electrică înaltă a metalelor, precum şi buna lor conductibilitate termică. Toate aceste particularităţi deosebesc în mod marcant metalele de substanţele solide asemănătoare diamantului şi NaCl cu structuri atomice sau ionice.

3. O foarte importantă particularitate a metalelor tipice este posibilitatea lor relativ uşoară de a se *deforma mecanic*, ceea ce permite a se da metalelor pe calea unor prelucrări potrivite la rece („prelucrarea la rece") sau unor prelucrări la temperaturi mari („prelucrarea la cald"), o anumită formă cerută. Dimpotrivă, substanţe solide de felul diamantului şi NaCl sunt fragile, adică se sparg la încercarea de a le prelucra mecanic (subţiere prin încălzire, laminare şi altele).

Cauzele unei deosebiri atât de marcante între proprietăţi pot fi clarificate, conform fig. 64. Rezultatul oricărei acţiuni mecanice asupra unei substanţe solide constă, în mod esenţial, în deplasarea, unul faţă de celălalt, a diferitelor straturi ale reţelei spaţiale respective. La o astfel de deplasare pentru o structură atomică se pierde coeziunea dintre straturi, din cauza ruperii legăturilor de valenţă, iar cea ionică se pierde din cauza respingerii reciproce a ionilor cu sarcini de acelaşi semn. Cu totul altfel se petrec lucrurile la structura metalică : aici graţie posibilităţii unei redistribuiri libere a electronilor, legătura dintre straturi se păstrează neîntrerupt.

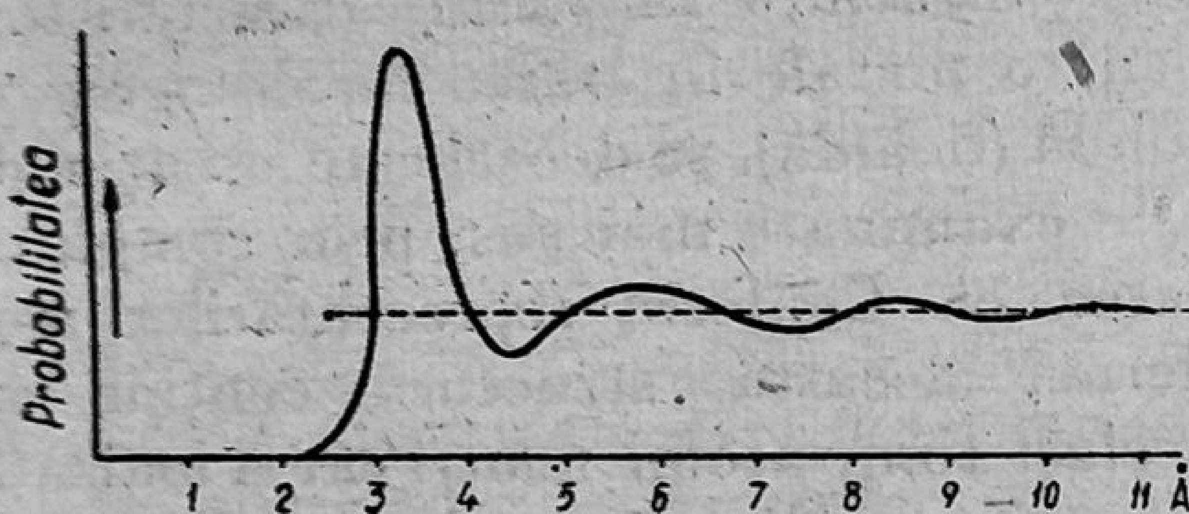


Fig. 65. — Repartiţia atomilor în mercurul lichid.

4. Când un metal oarecare conţine ingrediente (îndeosebi formate din elemente care se deosebesc mult de el prin caracterul lor chimic), acestea determină distrugerea omogeneităţii lui structurale şi îngreunează prin aceasta lunecarea, între ele, a diferitelor straturi ale reţelei spaţiale. Influenţa acestor ingrediente asupra capacităţii de deformare mecanică poate fi comparată, în mod cu totul relativ, cu acţiunea nisipului vărsat sub talpa unei sănii ce se mişcă pe ghiaţă. Pe folosirea practică a acestei influenţe a ingredientelor se bazează obţinerea diferitelor aliaje, importante din punct de vedere tehnic, aliaje ale căror proprietăţi se deosebesc, de obiceiu, într'o mai mică sau mai mare măsură de proprietăţile respective ale metalelor de bază.

După cum se vede din cele expuse mai sus, proprietăţile comune ale metalelor sunt în orice caz legate de prezenţa în ele a electronilor liberi. Cu cât este mai mare concentraţia acestora, cu atât sunt mai bine exprimate proprietăţile metalice. Dar în metale concentraţia electronilor liberi poate fi foarte diferită. Pe de altă parte, trebue să se găsească manifestate atât proprietăţile individuale ale atomilor neutri, care ocupă nodurile reţelei spaţiale, cât şi cele ale ionilor pozitivi. De aceea, pe lângă proprietăţile generale, fiecare metal mai are şi proprietăţi particulare, care îl caracterizează în mod special. Astfel vedem că variază foarte mult atât temperaturile de topire cât şi duritatea diferitelor metale. De exemplu, sodiul se topeşte la 100°, iar cromul la cca 1800° ; sodiul se apropie ca duritate de ceară, iar cromul de diamant.

5. Exemplele arătate până acum demonstrează că forţele de atracţie, care acţionează în metale, trebue să fie de natură complicată. După toate probabilităţile, aşa numita legătură metalică, care exprimă sumar aceste forţe, se reduce esenţial la

suprapunerea legăturilor covalente obișnuite (între atomii neutri) și a forțelor lui Coulomb (între ionii pozitivi și electronii liberi). Valoarea relativă a fiecăruia din aceste componente stabilește chiar caracterul apariției proprietăților „metalice" pentru stările solide și lichide. Dimpotrivă, vaporii metalelor sunt compuși din molecule separate (de obiceiu monovalente) și ei se comportă la fel ca și celelalte substanțe gazoase. Legătura metalică este, prin urmare, caracteristică numai pentru stările solide și lichide; ea este o proprietate nu a particulelor înseși, ci a agregației lor.

6. Structura metalică poate fi considerată ca o stare de tranziție între cea atomică și aceea ionică. Intr'adevăr, punând electronii liberi ai structurii metalice (fig. 63), fie cu ionii ei pozitivi, fie cu atomii neutri, căpătăm respectiv, fie o structură atomică, fie una ionică. Cu alte cuvinte, se poate imagina o structură metalică, care corespunde unei astfel de stări, în care electronii s'ar fi desprins deja de unii atomi și nu s'ar fi alipit încă de alți atomi. Stabilitatea unei astfel de stări tranzitorii, este în speță particularitatea caracteristică a metalelor.

După examinarea particularităților stării solide, trebue să ne oprim întrucâtva și la structura intimă a *lichidelor*. Până la un timp destul de recent s'a socotit că lichidul, asemuitor gazelor, s'ar caracteriza printr'o lipsă completă de regularitate în așezarea particulelor. Totuși, lucrurile nu stau astfel; având posibilitatea să circule liber, particulele lichidului ocupă totuși, de preferință, anumite poziții determinate unele față de altele. Starea lichidului se poate compara, cu totul aproximativ, cu situația aflată într'o mare sală de dans, atunci când o mulțime de perechi de dansatori, cu toate apropierile și îndepărtările care au loc în deplasări, păstrează în general o anumită ordine.

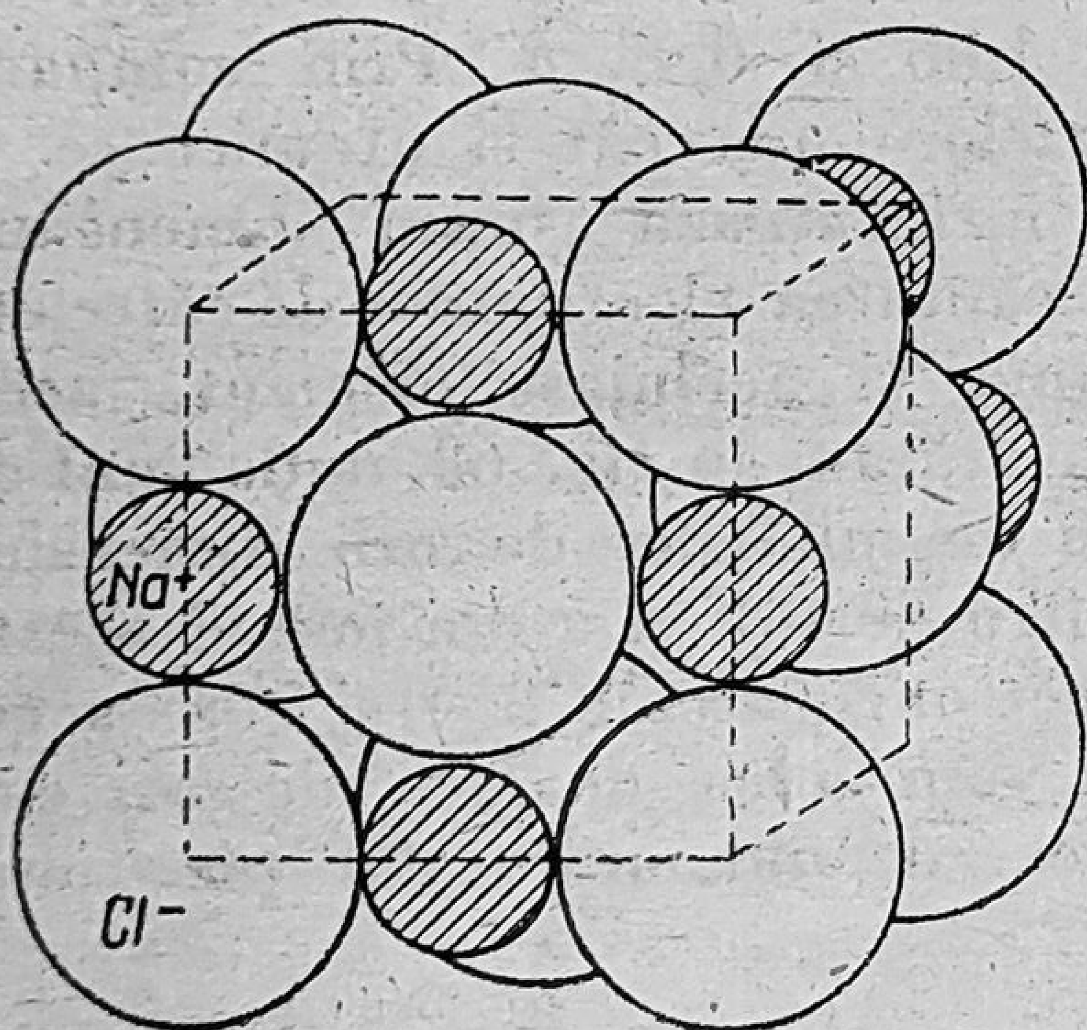


Fig. 66. — Așezarea ionilor în cristalul de NaCl.

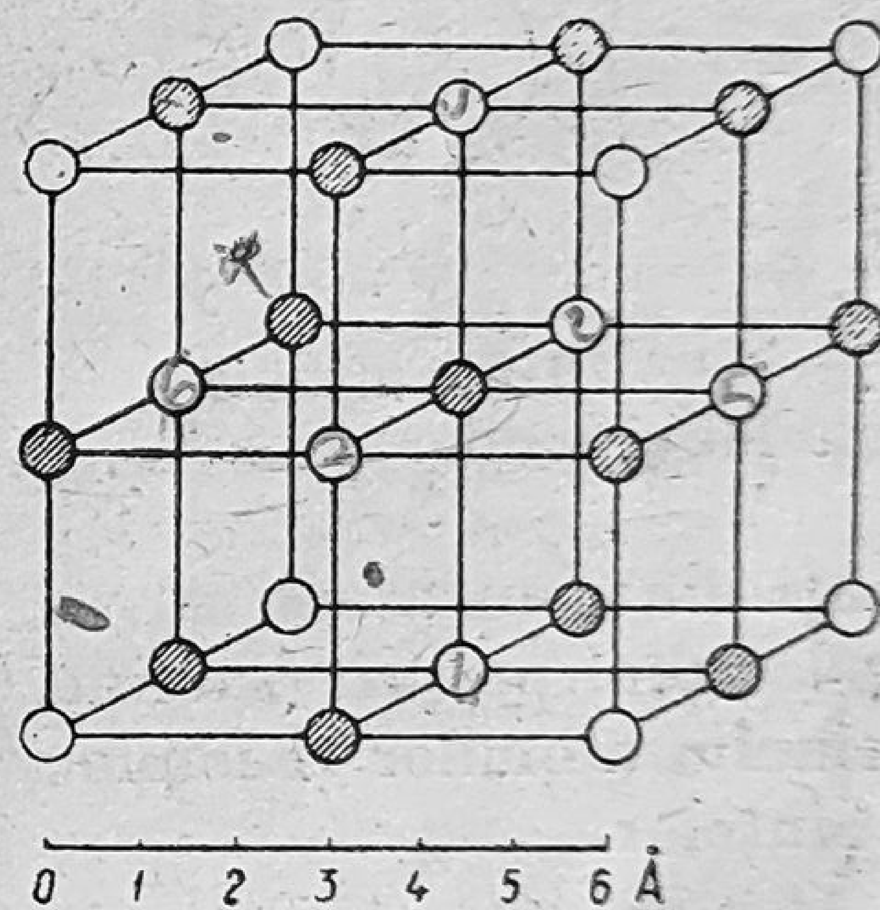


Fig. 67. — Schema structurii intime a cristalului de NaCl.

Tot astfel există o anumită ordine și în așezarea particulelor lichidului. Când lichidul se apropie de temperatura lui de congelare (adică de starea lui solidă), această anumită regularitate a structurii lui intime devine mai precis manifestată. Din contră, pe măsura apropierii lichidului de temperatura de fierbere (adică de starea lui gazoasă), se mărește mereu desordinea particulelor. Astfel, din punct de vedere al structurilor intime, starea de agregare lichidă este în realitate, o stare de *tranziție* între cea solidă și cea gazoasă.

7. Cele expuse mai sus în problema structurii intime a lichidelor pot fi bine ilustrate prin datele experimentale obținute pentru mercur și redate în fig. 65. In mercurul lichid, ca și într'un corp solid, dacă toți atomii ar fi așezați unul față de altul foarte

regulat, curba probabilității așezării unui atom oarecare la o distanță oarecare dela punctul inițial (situat la începutul coordonatelor), ar fi trebuit să aibă o serie de maxime și de minime foarte pronunțate. Dimpotrivă, dacă în repartiția atomilor ar domni desordinea caracteristică pentru gaze, la toate distanțele care întrec limita posibilității de apropiere între atomi, probabilitatea așezării lor ar trebui să fie aceeași (ceea ce corespunde în fig. 65 cu linia punctată). Precum se vede din figură, curba experimentală obținută cu ajutorul razelor Röntgen, redă o anumită stare tranzitorie cu toate că un atom sau altul poate să se găsească la oricare distanță care depășește circa 2,5 Å dela punctul inițial, totuși probabilitatea așezării atomului la anumite distanțe determinate (aproximativ 3, 6 și 8,5 Å) este maximă și la alte câteva distanțe (aproximativ 4,5, 7,5 și 10 Å) — este minimă. Cu alte cuvinte, repartiția strict regulată a particulelor, caracteristică pentru corpurile solide, se pare că ar exista și la lichide.

La începutul paragrafului s'a notat că cercetarea substanțelor cu ajutorul razelor Röntgen permite stabilirea precisă a așezării spațiale a particulelor. Prin aceasta se deschide o posibilitate foarte importantă pentru chimie și anume de a stabili *dimensiunile* (mai exact sferele lor de acțiune) pentru atomi și ioni De exemplu, raza ionului Na^+ este egală cu 0,98 Å, a ionului Cl^- cu 1,81 Å Ambii ioni pot fi reprezentați în mod grosolan prin sfere, grupate în cristale de NaCl, cum este arătat în fig. 66. De obiceiu, structurile cristaline ale substanțelor sunt reprezentate mai schematic, neținându-se seamă de dimensiunile particulelor, dar indicându-se numai așezarea unora față de celelalte (fig. 67).

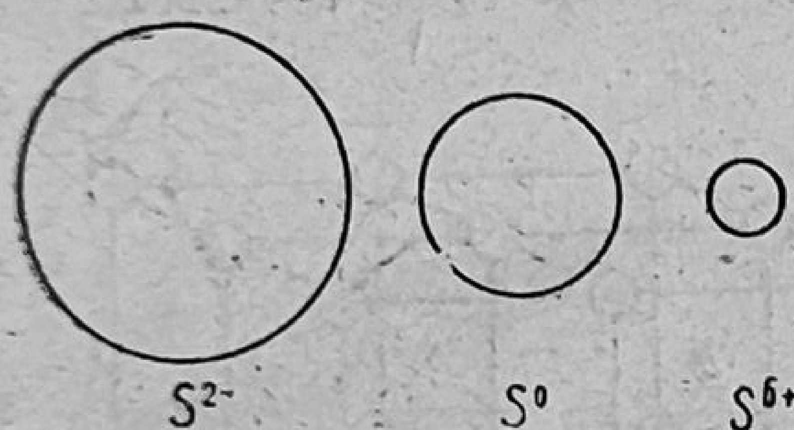


Fig. 68. — Dimensiunile atomului și ionilor de sulf.

Razele (adică razele sferelor de acțiune) ale atomilor neutri de Na și Cl sunt egale respectiv cu 1,86 și 0,99 Å. Prin compararea mărimilor razelor ionice cât și atomice se vede cât de mult influențează asupra dimensiunilor cedarea sau captarea electronilor de către atom. In cazul unuia și aceluiași element, această influență este arătată în fig. 68, unde sunt date, mărite de 50 de milioane de ori, dimensiunile atomului neutru de sulf și a doi ioni ai acestuia, formați dintr'un atom care a captat doi electroni (sarcina 2−) și care a cedat șase electroni proprii (sarcina 6+). In viitor vom avea deaface deseori cu dimensiunile atomilor și ionilor, deoarece de ele depind multe din proprietățile substanțelor.

8. Precum se vede din toate cele expuse în această parte a cursului, modelele atomice permit sistematizarea și reprezentarea unui șir întreg de diferite fenomene și procese. Insăși adoptarea lor practică pentru tâlmăcirea materialului chimic, ar arăta că la baza lor ar sta o reprezentare justă. Totuși această aplicare de modele este mărginită de o anumită limită, determinată chiar de defectul principial al modelelor existente actualmente, întru cât aceste modele sunt în întregime construite numai pe baza legilor mecanice din știința electricității. Din această cauză, asemenea modele nu pot și nu vor putea niciodată să cuprindă tot materialul chimic și să-l explice în întregime, cu toate că dau și vor da și în viitor, indicații foarte prețioase și demonstrative în anumite probleme de mare importanță. „Orice mișcare conține în ea o mișcare mecanică și mutarea unor părți mari sau foarte mici de materie; cunoașterea acestor mișcări mecanice este prima problemă a științei, totuși numai prima. Mișcarea mecanică ca atare nu epuizează deloc mișcarea în general. Mișcarea nu este deloc o simplă mutare, o simplă schimbare de loc, în domeniile supramecanice ea este de asemenea și o schimbare de calitate" (Engels). Unul din aceste domenii supramecanice este chimia. Tocmai de aceea ea nu poate fi redusă în întregime la știința electricității și la mecanică.

IV. HIDROGENUL. APA

§ *1.* **Hidrogenul.** Hidrogenul este unul din cele mai răspândite elemente — cantitatea lui totală formează circa $1^0/_0$ din greutatea celor trei învelişuri ale scoarţei pământului (atmosfera, hidrosfera şi litosfera), ceea ce dă în procente atomice cifra de 17,0.

Masa principală a acestui element se găseşte sub formă de diferite combinaţii. Astfel, apa conţine în greutate cca $11^0/_0$ hidrogen, argilă cca $15^0/_0$, etc. Sub forma combinaţiilor cu carbonul, hidrogenul intră în compoziţia petrolului, a diferitelor gaze naturale şi a tuturor organismelor vii.

Hidrogenul liber se găseşte de obiceiu în gazele vulcanice. In natură el se formează de asemenea cu ocazia descompunerii unor resturi organice. Cea mai mare cantitate de hidrogen este degajată de plantele verzi. Atmosfera, la nivelul mării, conţine în volum circa $0{,}00005^0/_0$ hidrogen.

1. Hidrogenul a fost cunoscut încă de Paracelsius, care l-a obţinut prin acţiunea fierului asupra acidului sulfuric. Totuşi, natura elementară a acestui gaz a fost stabilită abia de Cavendish în anul 1766.

2. Dacă nu s'ar vorbi numai de scoarţa pământului, ci despre universul în întregime, atunci hidrogenul poate fi considerat ca cel mai răspândit element. In spaţiul interstelar, atomii lui se întâlnesc cca de 100 de ori mai des decât atomii tuturor celorlalte elemente luate împreună. El predomină de asemenea cu mult din punct de vedere cantitativ asupra altor elemente, în atmosfera stelelor, el fiind componentul principal al atmosferei solare. Compoziţia acesteia din urmă poate fi exprimată prin cifrele următoare: 84% H; 10% He; 4% O; 1% C; 0,4% N; 0,2% Fe; 0,1% Si: 0,1% Mg; 0,006% Ca; 0,002% Na.

Hidrogenul poate fi obţinut pe căi diferite. Cea mai simplă este descompunerea apei prin acţiunea anumitor metale, când odată cu hidrogenul se formează şi hidroxidul respectiv (sau oxidul). Astfel, chiar la temperatura obişnuită, sodiul reacţionează deosebit de violent cu apa, calciul ceva mai puţin energic. La încălzirea magneziului cu apă, hidrogenul este eliminat, iar prin încălzirea cu vapori de apă a zincului, hidrogenul este de asemenea eliminat; la o încălzire şi mai mare cu apă, hidrogenul este eliminat şi de către fier. Cu mult mai energic are loc reacţia aceloraşi metale cu acizii diluaţi: sodiul şi calciul reacţionează cu explozie, magneziul deosebit de violent, zincul şi fierul ceva mai încet. Acţiunea Zn asupra acidului clorhidric diluat (1 : 2) sau a acidului sulfuric (1 : 10) este şi metoda obişnuită a preparării hidrogenului în laborator.

3. La obţinerea hidrogenului prin acţiunea Zn asupra unui acid, pentru accelerarea procesului, este indicat a se adăuga la acid puţină soluţie de $CuSO_4$. Reacţia însăşi se efectuează deseori în aparatul Kipp (fig. 69). Acesta este foarte comod, întru cât permite, după dorinţă, a opri şi a da drumul din nou curentului de hidrogen. Incărcarea lui se execută în felul următor : în balonul *C*, prin orificiul *B*, se pun bucăţele de zinc, care sunt oprite în *C* de o sită de cupru care se găseşte pe fundul balonului *C*. Orificiul *B* se închide cu un dop de cauciuc, prevăzut cu un tub de sticlă cu robinetul de sticlă *O* şi ţinând robinetul deschis, se toarnă prin orificiul *F* acidul diluat, până ce acesta acoperă tot zincul din balonul *C*. După aceea, robinetul *O* se închide şi în orificiul *F* se aşează o pâlnie cu apă *G*, care serveşte pentru reţinerea vaporilor de acid clorhidric. In această stare, aparatul este pregătit pentru lucru ; la deschiderea robinetului *O*, acidul trece din balonul *E* în *A* şi de acolo în *C*, unde reacţionează cu zincul. La închiderea robinetului *O*, prin presiunea hidrogenului ce se degajă, acidul este împins din balonul *C* în *A* şi apoi în *E*. Graţie acestui fapt, reacţia încetează şi zincul nu se cheltuieşte în mod inutil. Dopul *H* serveşte pentru spălarea aparatului, după folosirea acidului. Aparatul Kipp este întrebuinţat şi pentru prepararea unui număr de alte gaze.

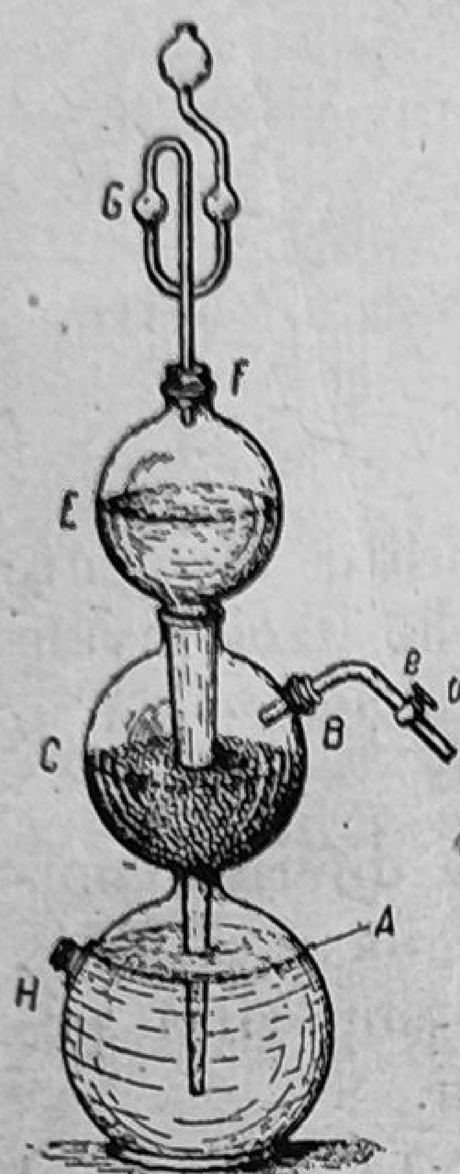


Fig. 69.—Aparatul Kipp.

4. Hidrogenul obţinut prin acţiunea metalelor asupra acizilor este de obiceiu impur, conţinând adausuri din alte câteva gaze. Pentru a-l curăţi de aceste gaze, el este trecut printr'o soluţie alcalină, concentrată în permanganat ($KMnO_4 + KOH$) sau printr'un amestec cromic (soluţie de $K_2Cr_2O_7$ în acid sulfuric concentrat). De vaporii de apă el este purificat în caz de necesitate, trecându-l printr'o soluţie slabă de H_2SO_4, sau prin $CaCl_2$ uscat. Dacă este nevoie de o uscare deosebit de meticuloasă, el este trecut şi printr'un borcan cu anhidridă fosforică (P_2O_5). In acelaşi fel sunt de obiceiu purificate şi alte gaze care nu reacţionează chimic cu substanţele pomenite mai sus.

5. Pentru purificarea şi uscarea gazelor sunt foarte indicate flacoanele Tişcenco fig. 70). Cel din stânga este destinat pentru umplerea cu lichide, cel din dreapta cu substanţe solide. Precum se vede din figură, într'un caz sau altul, gazul prelucrat trebue să treacă prin întregul strat al substanţei absorbante.

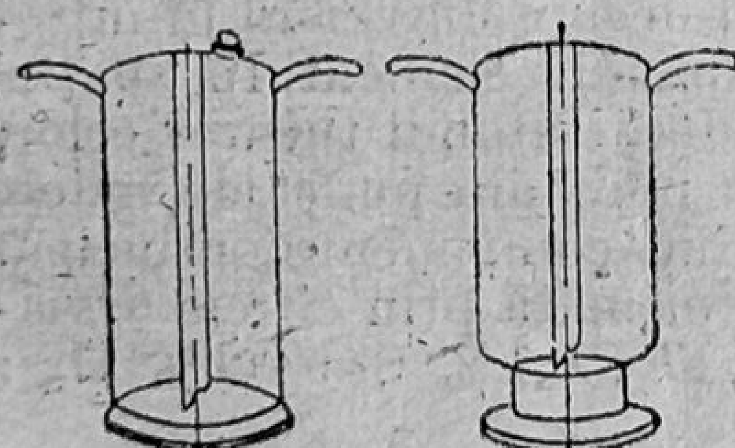


Fig. 70. — Flacoanele Tişcenco.

6. Cel mai curat hidrogen se degajă la catod, când se face electroliza apei acidulate cu H_2SO_4, cu ajutorul unui curent electric continuu. Printre alte procedee de laborator pentru prepararea hidrogenului, trebue notate cele arătate mai jos.

a) prin acţiunea aluminiului metalic asupra apei clocotinde, când în prezenţa câtorva picături de soluţie diluată de $KMnO_4$ se produce o energică degajare de hidrogen.

b) prin acţiunea zincului şi aluminiului metalic asupra soluţiilor concentrate de NaOH sau KOH. Hidrogenul care se degajă atunci, este de obiceiu cu mult mai pur decât cel obţinut la reacţia aceloraşi metale cu acizii.

Hidrogenul este incolor, iar în stare pură n'are miros. El este cel mai uşor dintre gaze şi din cauza aceasta moleculele lui se mişcă mai repede decât toate celelalte. De aceea hidrogenul se caracterizează prin cea mai mare *viteză de difuzare*, adică hidrogenul se răspândeşte în spaţiu, trece prin diferiţi pori mici, ori prin crăpăturile vaselor, etc., cu mult mai repede decât alte gaze. Acest fapt determină şi conductibilitatea lui termică destul de ridicată. Astfel, schimbul de căldură între obiectul încălzit şi spaţiul înconjurător se realizează prin hidrogen aproximativ de şase ori mai repede decât prin aer.

7. Deoarece pentru un gaz numai o foarte mică parte din întregul volum este ocupată de moleculele înseşi, un oarecare gaz difuzează în altul, practic, ca şi în vid. Dacă s'ar acoperi un vas de pământ *A* (fig. 71), având pori foarte mici, cu un pahar mare umplut cu hidrogen, hidrogenul ar intra în vas mult mai repede decât ar ieşi afară gazele aerului. Datorită acestui fapt, în vasul *A* şi prin urmare şi în spaţiul *B* se creează o presiune mărită, care împinge apa afară prin tubul *C*. Dacă s'ar scoate paharul, ar avea loc fenomenul invers; din aceleaşi cauze, în vasul *A* şi *B* se va crea o presiune scăzută şi aerul va începe să intre prin tubul *C* sub formă de bule.

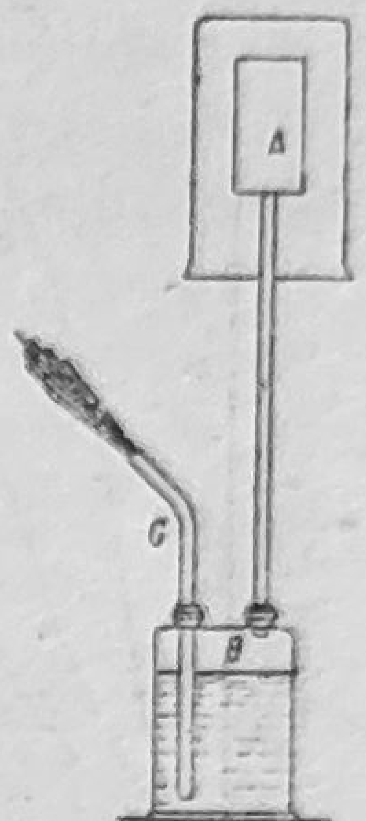


Fig. 71. — Fântâna de hidrogen.

8. Conform teoriei cinetice, expresia generală pentru viteza medie a particulelor de gaz, este următoarea:

$$v = 14\,530 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm/s},$$

unde T = temperatura absolută şi M = greutatea moleculară. De aici reiese că, în condiţii egale, *viteza medie a moleculelor diferitelor gaze este invers proporţională cu rădăcina pătrată a greutăţii lor moleculare.* Cunoscând din experienţă vitezele relative de difuziune a două gaze (direct proporţionale cu vitezele medii ale moleculelor lor) şi greutatea moleculară a unuia din ele, putem din relaţia: $v_1 v_2 : = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$ să găsim greutatea moleculară a celuilalt.

9. In fig. 72 se vede un aparat deseori întrebuinţat pentru măsurarea vitezelor relative de difuziune a gazelor. Prin robinetele *A* şi *B*, vasul interior *C* se umple cu gazul de cercetat până la nivelul semnului D. Vasul exterior este umplut cu apă până la semnul *F*. După o astfel de pregătire a aparatului, prin întoarcerea robinetului *B*, se stabileşte legătura gazului de cercetat cu spaţiul exterior, prin orificiul foarte mic *O*. Sub presiunea coloanei de apă din vasul exterior, gazul iese prin acest orificiu şi se notează timpul de umplere cu apă al vasului interior dela semnul *D* până la semnul *E*. Măsurătorile experimentale ale vitezelor de difuziune ale diferitelor gaze confirmă pe deplin concluziile teoriei cinetice.

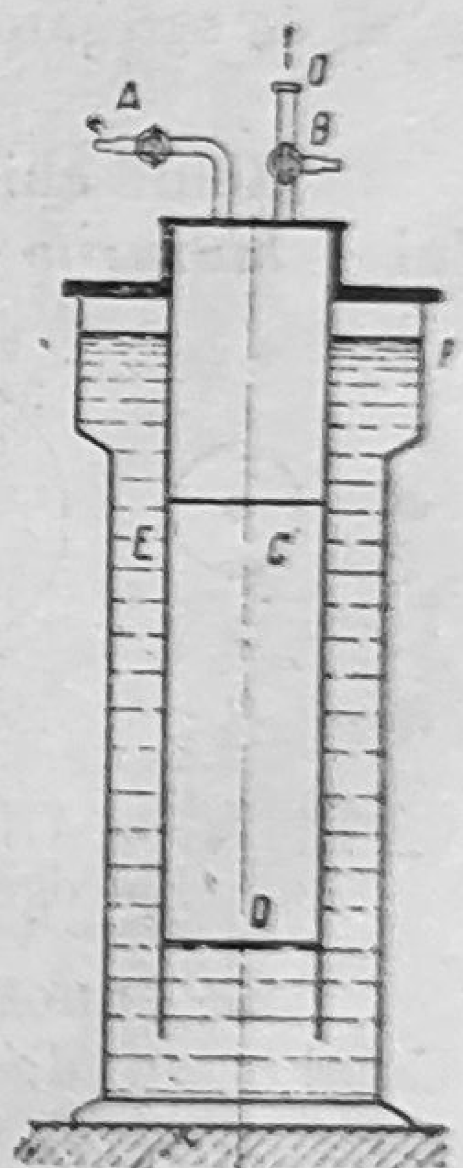


Fig. 72. — Aparat pentru măsurarea vitezelor relative de difuziune a gazelor.

10. Vitezele moleculelor, despre care s'a vorbit mai sus, sunt viteze medii. Vitezele reale ale diferitelor molecule pot să se deosebească foarte mult una de alta, după cum se vede din fig. 73. Din aceasta reiese că pe măsura creşterii temperaturii gazului, se produce nu numai o creştere generală a vitezelor, dar şi o distribuire mult mai regulată a acestora între diferitele molecule. Cu toate că, de obiceiu majoritatea sdrobitoare a particulelor au viteze mai mult sau mai puţin apropiate de cea medie, totuşi gazul conţine totdeauna molecule mult mai rapide, care ating uneori viteza de 11,3 km/s, necesară pentru învingerea gravităţii. Acest fapt determină o pierdere continuă de hidrogen din straturile superioare ale atmosferei.

Un caracter analog celui arătat în fig. 73, îl au de asemenea curbele de repartiţie ale vitezelor şi pentru alte gaze. Este dela sine înţeles că mărimea vitezei nu este o caracteristică permanentă a unei molecule anumite, ci reflectă numai starea acesteia în momentul dat. In general, şansele de a căpăta o viteză dată, determinată, sunt egale pentru toate moleculele dintr'un anumit gaz.

Temperaturile de topire şi de fierbere ale hidrogenului sunt extrem de joase. El se topeşte la — 259° şi fierbe la — 253°. In stare lichidă cât şi solidă, hidrogenul este incolor. In apă el se disolvă într'o proporţie neînsemnată; 100 de volume de apă disolvă în

condiţiuni obişnuite numai aproximativ 2 volume de hidrogen. Hidrogenul nu se disolvă aproape deloc în cauciuc, ceea ce are o mare importanţă la întrebuinţarea lui pentru umplerea baloanelor captive. In schimb, hidrogenul se disolvă foarte bine într'o mulţime de metale.

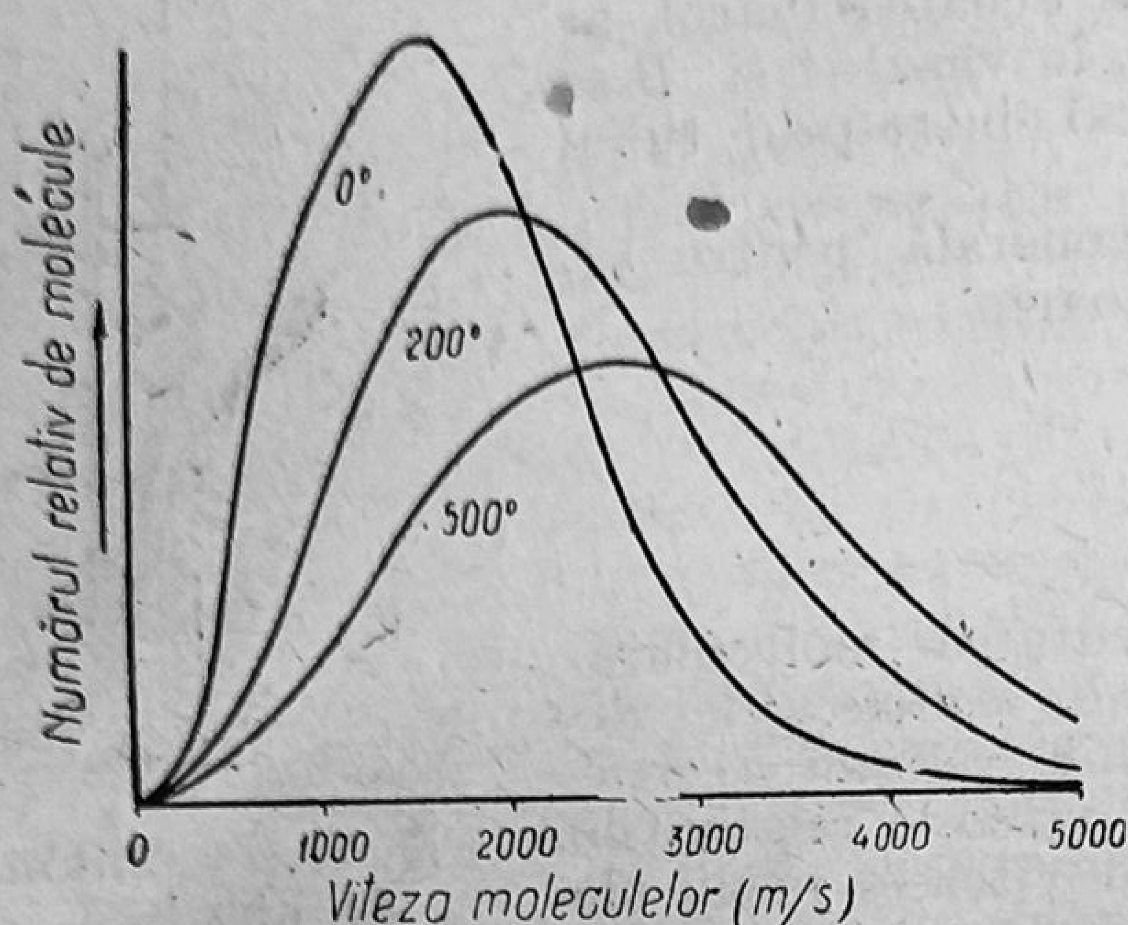


Fig. 73.—Curbele de repartiţie a vitezelor moleculelor de hidrogen.

11. In special Ni, Pt, Pd, disolvă bine hidrogenul şi anume 1 volum de Pd poate să absoarbă câteva sute de volume de hidrogen. Dimpotrivă, anumite alte metale (de ex. Ag), nu-l disolvă deloc. Solubilitatea hidrogenului în cupru şi fier trebue luată în consideraţie la turnarea obiectelor din aceste metale, deoarece reacţia acestui gaz cu urmele de oxizi prezenţi în metal duce la formare de apă, a cărei vapori determină la turnare producerea unor crăpături şi a unor goluri. In acelaşi timp, capacitatea hidrogenului de a pătrunde prin părţile metalice încălzite ale unei aparaturi, creează mari dificultăţi tehnice în operaţiunile cu hidrogen, pentru temperaturi şi presiuni ridicate.

12. Solubilitatea hidrogenului în fier (volume), depinde de temperatură în felul următor:

500°	700°	900°	1100°	1200°	1350°	1450°	1550°
0,05	0,14	0,37	0,55	0,65	0,80	0,87	2,05

Saltul brusc al solubilităţii între 1450° şi 1550°, este determinat de schimbarea stării de agregare a fierului(t. topire 1535°).

Rolul chimic al hidrogenului este deosebit de multilateral şi compuşii lui — *hidrurile* — sunt cunoscute pentru multe elemente.

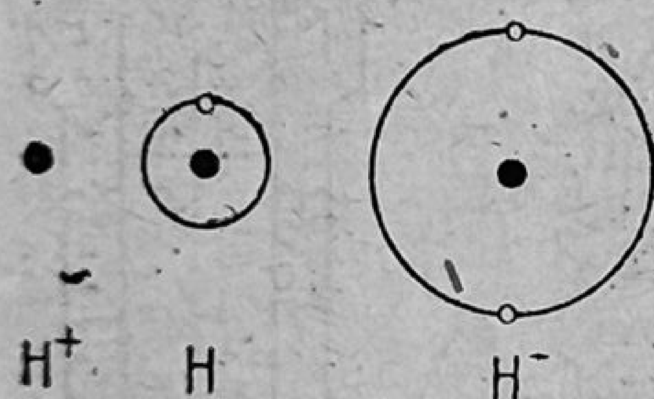


Fig. 74. — Atomul şi ionii hidrogenului.

Insuşi atomul de hidrogen (fig. 74), poate sau să cedeze singurul lui electron cu formarea unui ion pozitiv (care reprezintă un simplu proton mărit disproporţional în fig. 74), sau să primească un electron, trecând într'un ion negativ, cu o configuraţie asemănătoare heliului. Totuşi, prima transformare nu are loc în stare pură, deoarece prin reacţia hidrogenului cu metaloizii tipici se formează legături polare şi nu ionice.

Se cunosc în schimb structuri ionice, ce conţin în compoziţia lor H^-. Combinaţii de acest tip se formează prin acţiunea directă a metalelor mai active (Na, K, Li, Ca, Ba, etc.) cu hidrogenul, la încălzire. După caracterul lor, ele sunt săruri tipice, asemănătoare din multe puncte de vedere cu combinaţiile corespunzătoare ale fluorului şi clorului. Totuşi, din cauza redusei lor stabilităţi faţă de apă şi aer, aproape că nu sunt întâlnite în practică.

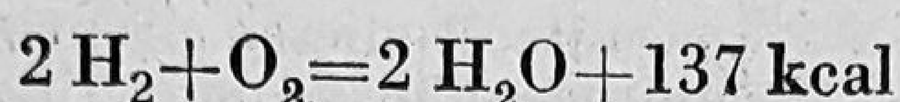
Hidrogenul se combină cu o serie de metaloizi : cu oxigenul, clorul, sulful, azotul, etc. după tipul unei legături mai mult sau mai puţin polare. Toate aceste combinaţii, afară de aceea cu oxigenul, vor fi studiate împreună cu elementele respective.

Hidrogenul nu întreţine combustiunea substanţelor capabile să ardă în

mod obişnuit (care sunt combinaţii ale carbonului). Aşa de exemplu, o lumânare aprinsă în aer se stinge în atmosferă de hidrogen. Totuşi, oxigenul, de exemplu, arde în atmosferă de hidrogen. De aici se vede relativitatea noţiunii de a „întreţine" şi „a nu întreţine" arderea. In mod obişnuit această noţiune se raportează în special la arderea combinaţiilor carbonului.

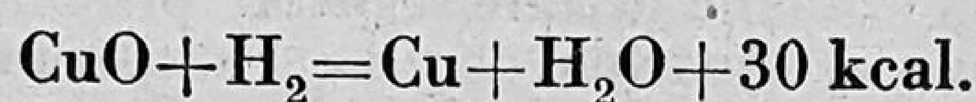
Hidrogenul însuşi arde şi în oxigen liber şi în aer, iar ca produs al arderii se formează apa. Cu mult mai energic — cu explozie — se produce reacţia hidrogenului cu oxigenul la aprinderea amestecului acestor gaze, pregătit în prealabil (aşa numitul „gaz detonant"). Dacă însă, în loc de aprindere, se aduce amestecul în contact cu platină fin măcinată (care joacă rolul de catalizator), atunci reacţia decurge repede, dar liniştit.

Reacţia de formare a apei din hidrogen şi oxigen este puternic exotermică:



$$2\,H_2+O_2=2\,H_2O+137\text{ kcal}$$

In afară de combinarea sa directă cu oxigenul, hidrogenul este capabil să-l scoată din multe combinaţii ale lui cu alte elemente: Cu, Pb, Hg şi altele. Ca rezultat, obţinem din oxid metalul liber după ecuaţia:



$$CuO+H_2=Cu+H_2O+30\text{ kcal.}$$

Aceste reacţii, în care hidrogenul apare ca reductor, decurg însă numai la temperaturi ridicate. Tot la temperaturi ridicate, hidrogenul scoate de asemenea anumite metale (de exemplu Ag, Cu) din soluţiile sărurilor acestora.

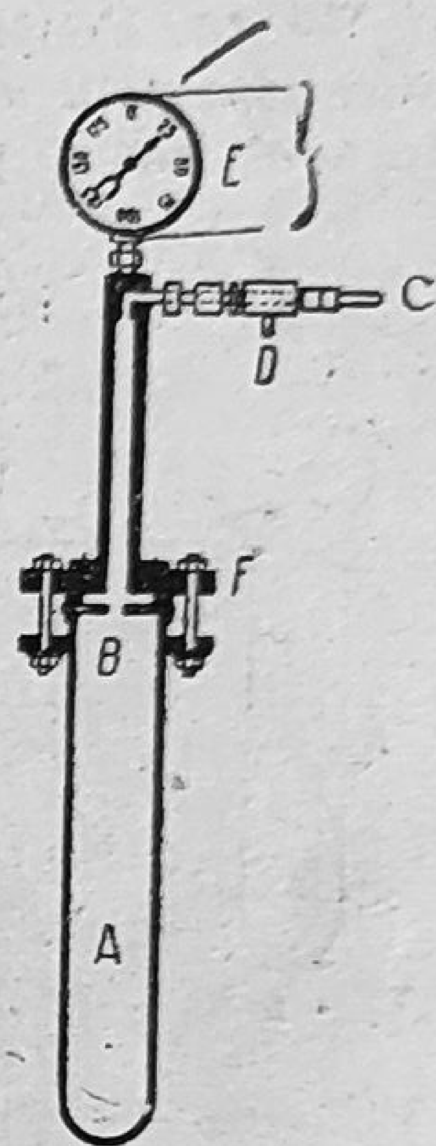


Fig. 75.— Schema instalaţiei pentru studierea reacţiilor la presiuni ridicate

13. Studierea reacţiilor ce au loc la presiuni mari, se face într'o aparatură specială, deosebit de rezistentă. Una dintre construcţiile cele mai întrebuinţate pentru acest scop, este arătată în figura 75. Substanţele ce reacţionează sau vasele care conţin aceste substanţe, se aşează în spaţiul interior A al unui tub de oţel, cu un fund emisferic şi cu marginile şlefuite. Intre acesta din urmă şi marginile şlefuite ale părţii superioare a aparatului, se pune o garnitură de cupru B, care asigură o strângere suficientă atât a buloanelor F cât şi o etanşeitate completă a întregii aparaturi. In partea superioară a aparatului este un manometru E, o deschidere D pentru pomparea sau evacuarea aerului şi un ventil C, care reglează comanda acestei deschideri. Presiunea maximă până la care este utilizabilă această bombă, se determină prin calitatea şi grosimea pereţilor materialului din care este construită.

După cum arată experienţa, activitatea chimică a hidrogenului creşte câteodată foarte mult. Si anume, aceasta are loc atunci când substanţa care intră în reacţie se găseşte într'un loc unde datorită unei alte reacţii (de exemplu prin acţiunea zincului asupra unui acid) se degajă hidrogen. Activitatea mărită a unui astfel de hidrogen „în stare născândă", s'a explicat prin aceea că aici nu reacţionează moleculele, ci atomii acestuia. Intr'adevăr la reacţia de obţinere trebue să se degaje în primul rând atomii. Dacă se găseşte o substanţă, chiar în locul degajării atomilor, care este capabilă să reacţioneze cu aceştia, atunci o astfel de reacţie se şi întâmplă fără o formare în prealabil de molecule.

Această teorie a fost confirmată indirect pe cale experimentală, atunci când s'a putut obţine hidrogen „atomic" sau născând în stare gazoasă şi când s'a reuşit deci studierea capacităţii de reacţie a acestuia. S'a constatat că acesta este cu mult mai activ decât cel molecular. Astfel, hidrogenul atomic se combină chiar la temperaturile obişnuite cu sulful, fosforul, arsenul, etc., reduce oxizii multor metale, scoate din combinaţii anumite elemente, de exemplu Cu, Pb, Ag din sărurile lor şi intră într'un număr de alte diferite reacţii chimice, lucru pentru care în condiţiuni complet egale, nu era deloc capabil hidrogenul molecular obişnuit.

14. Pentru experienţe de acest fel, hidrogenul în stare născândă se obţine cât mai uşor prin acţiunea unei descărcări electrice obscure asupra hidrogenului molecular. In acest caz, o parte din molecule se desfac în atomi, care sub presiune redusă se recombină în molecule, dar nu imediat, ceea ce permite studierea proprietăţilor chimice ale hidrogenului atomic. Unul din dispozitivele posibile, care se foloseşte în acest scop, este o aparatură de sticlă, arătată în fig. 76.

Fig. 76.—Schema instalaţiei pentru obţinerea hidrogenului atomic.

Hidrogenul gazos care se formează prin descompunerea apei cu ajutorul curentului electric (tubul A), este tras cu ajutorul pompei situate după B, prin ventilul metalic C, care reglează presiunea (la ordinul de mărime de 0,1 . .1 mm) şi prin tubul H cufundat în aer lichid (pentru a-l elibera de vapori de apă) în spaţiul D, unde se produce o descărcare electrică lentă între electrozii de aluminiu E. Hidrogenul atomic obţinut acţionează în tubul G asupra substanţei de cercetat, iar produsele de reacţie se strâng în spaţiul F care la nevoie este răcit. Analog cu hidrogenul, pot fi obţinute în stare atomică şi alte gaze, biatomice în condiţii normale (azotul, oxigenul şi altele). Activitatea chimică a acestora este mărită cu mult prin această transformare.

Activitatea mărită a hidrogenului atomic este explicabilă astfel : la reacţiile chimice în prezenţa hidrogenului obişnuit molecula lui trebue să se descompună în atomi. Dar însăşi reacţia unei astfel de desagregări (*disociere în atomi*) este puternic endotermică :



$$H_2 + 104 \text{ kcal} = 2 \text{ H}.$$

Este evident că această energie întrebuinţată pentru disociere (energia de disociere) trebue să fie compensată prin energia ce se degajă la reacţia atomilor de hidrogen cu substanţa introdusă în reacţie. Prin urmare, noi putem să ne aşteptăm, ca reacţiile hidrogenului, la care se degajă mai puţin de 104 kcal pentru fiecare doi atomi-gram ai acestuia, să nu decurgă dela sine. In cazul însă al reacţiei substanţelor cu hidrogenul atomic, o astfel de cheltuială de energie pentru disociere nu mai este necesară. Aici este deci posibil un circuit mai larg de reacţii care să decurgă dela sine.

Marea cantitate de energie, ce se degajă la formarea moleculei de hidrogen, explică stabilitatea acesteia în condiţiuni normale. In acelaşi timp, aceasta ne şi sugerează ideea despre posibilitatea *disocierii termice* (a descompunerii

la încălzire) a moleculei de H_2, dacă i se transmite o suficientă cantitate de căldură. Experienţa arată că disocierea termică a hidrogenului începe la aproximativ 2000° şi se produce într'o proporţie cu atât mai mare, cu cât temperatura este mai ridicată. Dimpotrivă, la scăderea temperaturii, atomii de hidrogen se unesc din nou în molecule.

15. Datele relative la disocierea termică a hidrogenului (sub presiunea normală) sunt redate mai jos :

Temperatura absolută (°C)	2000	2500	3000	3500	4000	5000
Partea disociată (%)	0,088	1,31	8,34	29,6	63,9	95,8

16. Recombinarea atomilor de hidrogen în moleculă decurge cu mult mai repede la contactul cu suprafaţa diverselor metale decât în interiorul gazului însuşi. Cu această ocazie, suprafaţa absoarbe toată căldura, care se degajă în procesul formării moleculelor şi se încălzeşte până la temperaturi foarte ridicate. Acest din urmă fapt permite întrebuinţarea hidrogenului atomic la topirea metalelor.

Aparatul întrebuinţat este arătat în fig. 77. Intre doi conductori de wolfram se creează un arc electric, asupra căruia se trece un curent rapid de hidrogen din tubul central. O parte din moleculele de H_2 se descompun în atomi, care se unesc apoi din nou la contactul cu o suprafaţă metalică, situată la o mică distanţă de arc. Suprafaţa poate fi astfel încălzită până la temperaturi mai mari de 3500°. Deoarece în aceste condiţiuni se topesc chiar metalele cu punctul de topire cel mai ridicat, poate avea loc şi o sudare rapidă şi foarte rezistentă a două piese metalice diferite. Hidrogenul care se degajă prin diferitele mici orificii, care sunt dispuse în jurul tubului central, fereşte locul sudurii de o oxidare din cauza oxigenului din aer. Marele avantaj al „flacării de hidrogen atomic" este o regularitate de încălzire foarte mare, care permite o sudare, chiar şi a părţilor metalice foarte subţiri.

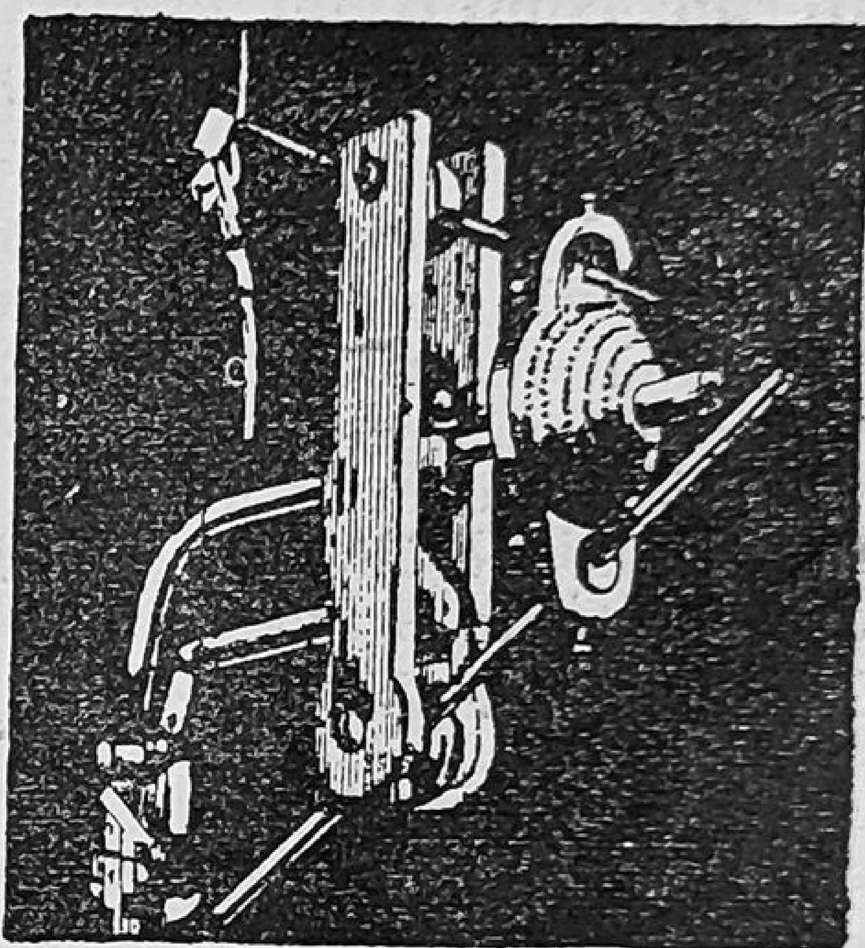


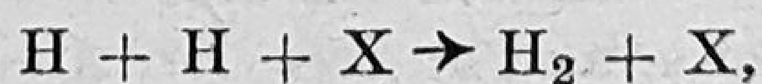
Fig. 77. — Arc electric pentru obţinerea flacării de hidrogen atomic.

17. Faptul că recombinarea atomilor de hidrogen se realizează mult mai uşor la contactul cu o suprafaţă solidă decât în interiorul gazului, se explică astfel. La reacţia :



$$H + H = H_2$$

molecula de hidrogen ce se formează cuprinde şi energia iniţială a ambilor atomi ce se combină cât şi energia de reacţie a acestora. Aceasta dă o rezervă de energie cu un surplus suficient pentru disocierea inversă a moleculei în atomi. O astfel de disociere nu mai are loc în cazul când molecula se eliberează repede de surplusul de energie, transmiţând-o unei a treia particule oarecare. In gazul însuşi, acest lucru poate avea loc numai pe calea unei ciocniri ternare după schema :



$$H + H + X \rightarrow H_2 + X,$$

unde X e o particulă oarecare, care primeşte surplusul de energie. Dar probabilitatea unei ciocniri ternare este cu mult mai mică decât probabilitatea unei ciocniri binare şi de aceea, în gaz, recombinarea (combinarea inversă) a atomilor de H merge cu mult mai încet. Dimpotrivă, în cazul unui contact cu o suprafaţă solidă, fiecare ciocnire binară a atomilor de hidrogen poate duce la formarea de molecule, deoarece particula a treia care primeşte surplusul de energie (sub forma atomului sau a moleculei substanţei suprafeţei solide însăşi) este totdeauna prezentă.

Intrebuințarea practică a hidrogenului este destul de multilaterală : cu el se umplu dirijabilele, iar în industria chimică el servește drept materie primă pentru obținerea multor produse importante (amoniac, alcool metilic, etc.), în industria uleiurilor pentru solidificarea grăsimilor lichide, în industria carboniferă pentru obținerea din cărbuni a benzinei sintetice, iar în industria electrotehnică el se întrebuințează în procesul de fabricare a filamentelor pentru becuri. Temperatura ridicată (până la 2500⁰) care se obține la arderea hidrogenului în oxigen, este folosită la topirea multor metale cu punct de topire ridicat, ori a cuarțului, etc. Este de asemenea la ordinea zilei problema foarte interesantă a folosirii hidrogenului în calitate de combustibil pentru motoarele cu ardere internă.

Hidrogenul tehnic se obține mai ales cu ajutorul reacției la temperaturi ridicate dintre oxidul de carbon și vaporii de apă (după reacția $H_2O+CO=$ $=H_2+CO_2$) sau prin separarea lui din gazul de cocserii, printr'o puternică răcire a acestuia. Câteodată se folosește de asemenea acțiunea apei asupra fierului adus la incandescență sau descompunerea apei prin curentul electric. Calitatea esențială a acestei metode constă în faptul că hidrogenul poate fi puternic comprimat chiar în momentul formării. Hidrogenul se transportă în cilindri de oțel, unde el este comprimat și ținut sub o presiune ridicată.

18. In calitate de combustibil pentru motoare de combustie internă, hidrogenul posedă o serie de calități deosebit de prețioase. Motorul cu combustie de hidrogen (alimentat din rezervoare cu gaz comprimat), este ușor de pornit în orice condițiuni și permite o compresie ridicată. Când se lucrează cu hidrogen, gazele toxice de eșapament lipsesc, iar în cilindri nu se produc cocsificări, din care cauză se micșorează uzura acestora. Este deosebit de important faptul că la încărcarea rezervoarelor motorului cu hidrogen, poate fi folosită energia unei centrale electrice în ceasurile de sarcină minimă a acesteia.

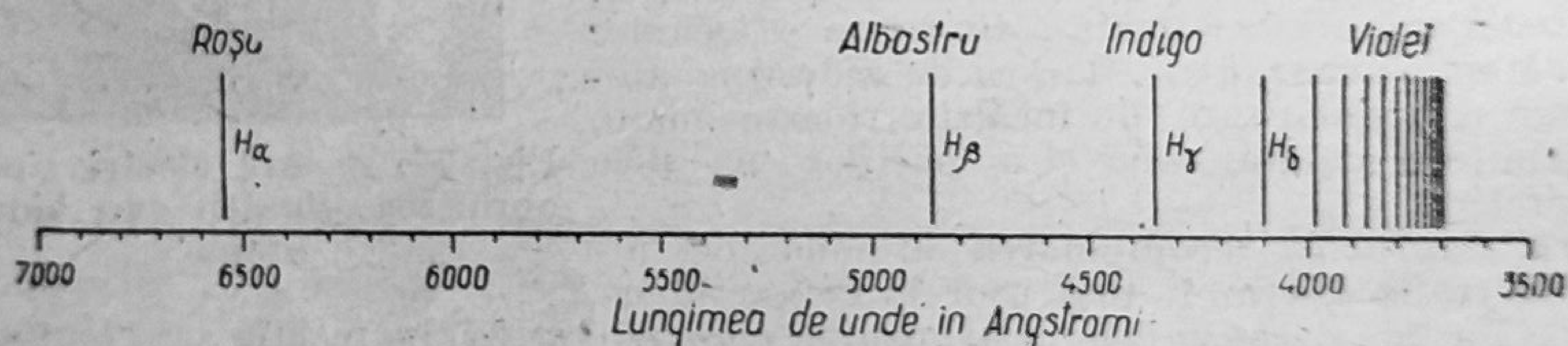


Fig. 78. — Spectrul vizibil al hidrogenului (seria lui Blamer).

§ 2. **Atomul de hidrogen.** Cu toate că problema structurii atomului celui mai simplu — a atomului de hidrogen — părea rezolvată prin modelul planetar al lui Rutherford propus în anul 1911, totuși, chiar în acest model, se ascundeau contradicții interne. Intr'adevăr, după reprezentările electrodinamicei clasice, electronul ce se rotește în jurul nucleului trebue să radieze tot timpul energie sub formă de unde electromagnetice. De aici decurg două consecințe importante : 1) Din cauza radiației continue de energie, viteza de rotație a electronului ar trebui să se micșoreze continuu și orbita lui să se apropie tot mai mult de nucleu. In cele din urmă, electronul ar trebui să cadă pe nucleu, ceea ce ar duce la distrugerea atomului. 2) Ca urmare a schimbării progresive a vitezei de rotație a electronului, radiația electromagnetică a atomului trebue să fie compusă dintr'o mulțime de raze de diferite lungimi de undă.

Cu alte cuvinte, spectrul hidrogenului ar fi trebuit să fie continuu, adică să conţină în el toate liniile, care corespund tuturor felurilor de lungimi de undă.

Niciuna din aceste două consecinţe nu a fost confirmată experimental. Nu a fost observată niciun fel de distrugere a atomului de hidrogen, iar pe de altă parte, spectrul lui vizibil nu era continuu, ci era format dintr'un rând de linii separate, corespunzătoare unor lungimi de undă bine determinate, după cum reiese din fig. 78.

Astfel, ori modelul planetar, ori teoria trebuiau să fie greşite. In realitate şi una şi cealaltă necesitau rectificări destul de serioase.

In primul rând, chiar până la lucrările lui Rutherford, teza teoriei electromagnetice clasice despre continuitatea radiaţiei a fost abandonată. „ Tezei, susţinând că nu există salturi, ci că există numai continuitate, i se opune pe bună dreptate antiteza, după care în realitate schimbarea se produce totdeauna în salturi, dar că numai un rând de salturi mici şi care urmează repede unul după altul, se contopesc pentru noi într'un « proces continuu ». Teoria justă a cunoaşterii trebue desigur să împace această teză şi această antiteză într'o singură sinteză. (Plehanov). O astfel de antiteză s'a arătat a fi şi *teoria cuantelor* emisă în anul 1900 de Plank. Sinteza încă n'a fost găsită de ştiinţă.

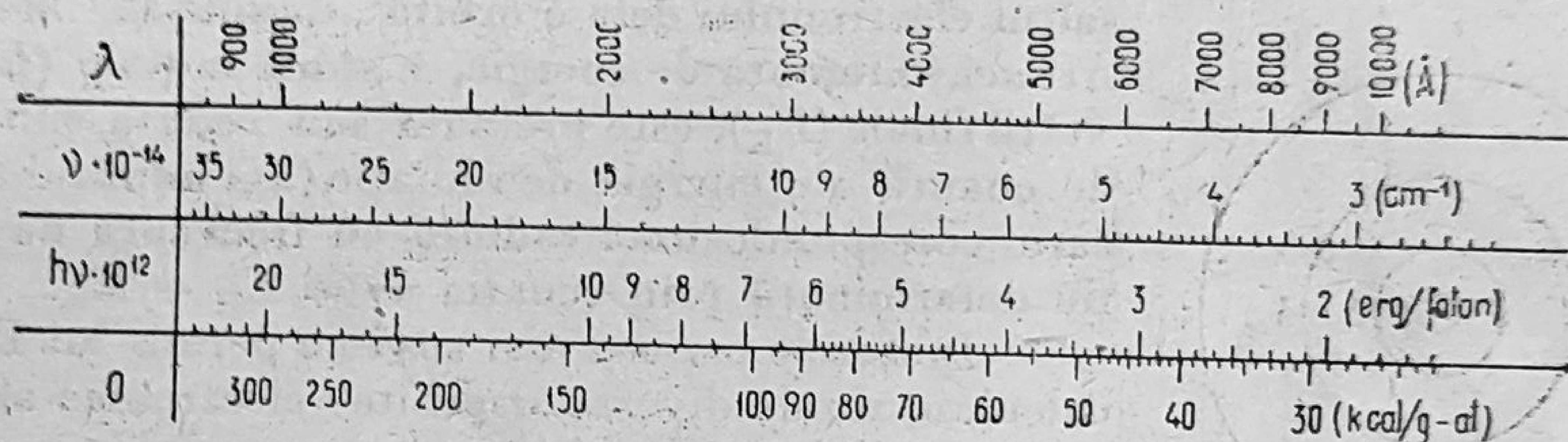


Fig. 79. — Lungimile de undă şi energia de radiaţie.

Potrivit teoriei cuantelor, energia nu este continuu iradiată ci în porţiuni determinate, care sunt multiplii unei cantităţi minime posibile — aşa numita „ cuantă de acţiune " (h). Mărimea unei cuante de energie este cu atât mai mare, cu cât este mai mare frecvenţa oscilaţiilor radiaţiei, adică cu cât este mai mică lungimea ei de undă (partea II-a, § 2). Aşa de exemplu radiaţia violetă include o energie mai mare decât cea roşie. In spectrul electromagnetic (fig. 32), cea mai mare energie o posedă radiaţiile γ ale radiului şi razele Röntgen, cea mai mică energie o posedă, radiaţiile posturilor de radioemisiune. Mărimea cuantei de energie (E în ergi), poate fi calculată pentru oricare radiaţie electromagnetică din ecuaţia $E = h\nu$, unde h = cuanta de acţiune ($6{,}62 \cdot 10^{-27}$ ergi/s) şi ν = frecvenţa oscilaţiilor de cercetat. Teoria cuantelor este confirmată de un vast material experimental şi este unanim recunoscută.

1. Legătura numerică între mărimile lungimilor de undă, a frecvenţelor de oscilaţie şi a energiei radiaţiei electromagnetice pentru partea vizibilă a spectrului (4000··· 7000 Å), cât şi pentru părţile apropiate de aceasta, este redată în fig. 79.

Această figură cuprinde de asemenea cele mai uzuale mărimi ale energiilor exprimate în kcal, pentru un atom-gram, întâlnite în problemele chimice, legate de acţiunea luminii (adică la $6{,}02 \cdot 10^{23}$ de fotoni). După cum se poate uşor constata din fig. 79, energia de radiaţie se dublează aproape de-a-lungul spectrului vizibil.

Plecând dela ideea lui Rutherford şi dela teoria cuantelor, Bohr a construit în anul 1913 modelul unui atom de hidrogen care nu mai prezintă acele contradicţii de care s'a vorbit mai sus. Acest model a fost elaborat pe baza următoarelor ipoteze :

1) Electronul poate să se rotească în jurul nucleului, nu pe orbite oarecare, ci numai pe *anumite orbite bine determinate*, care satisfac cerinţele teoriei cuantelor. Pe toate aceste orbite „ permise ", atomul se roteşte *fără a radia energie*.

2) Cea mai mică din aceste orbite corespunde stării celei mai stabile („ *normale* ") a atomului. Dacă se comunică atomului energie din afară, electronul poate să treacă la una din orbitele mai periferice şi atunci rezerva lui de energie va fi cu atât mai mare, cu cât orbita la care el trece este mai îndepărtată de nucleu. Se mai poate spune că un astfel de electron se găseşte pe un nivel energetic mai ridicat. Atomul, care conţine un electron pe unul din nivelurile energetice mai înalte, spre deosebire de cel normal, se numeşte „*excitat*". După cum arată experienţa, trecerea inversă dela starea de excitare la cea normală, se realizează foarte repede : „ timpul mediu de viaţă " al majorităţii atomilor excitaţi se evaluează la mărimi de ordinul 10^{-8} s.

3) Absorbirea cât şi radierea de către atom a energiei are loc numai la saltul electronului dela o orbită „ permisă " la o alta. Atunci, diferenţa de energie, a stării iniţiale (E_H) şi a stării finale (E_K), este preluată sau cedată sub formă de cuantă de energie de radiaţie (aşa numitul foton), care corespunde unei radiaţii cu frecvenţa de oscilaţie determinată prin ecuaţia $h\nu = E_H - E_K$.

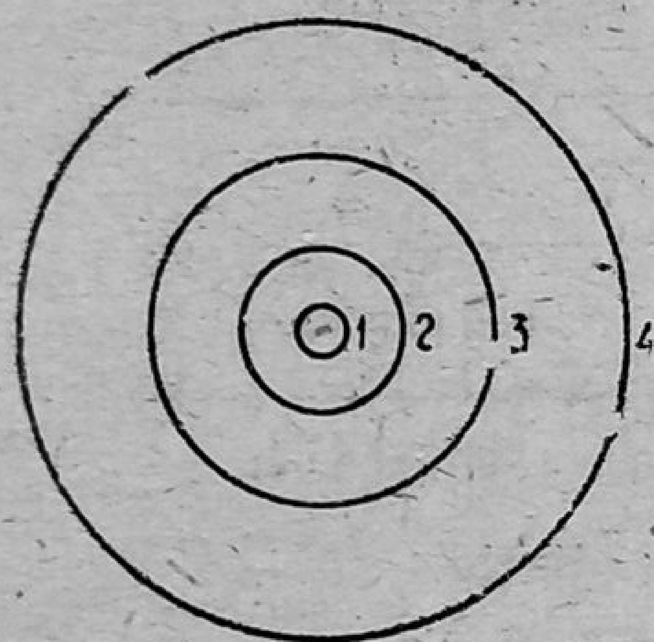


Fig. 80. — Orbite electronice posibile ale atomului de hidrogen după Bohr.

Ipotezele expuse mai sus i-au permis lui Bohr să calculeze razele diverselor orbite electronice ale atomului de hidrogen „ permise " de condiţiile cuantice. S'a constatat că ele sunt una faţă de alta ca şi numerele $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 \ldots n^2$. Mărimea n a fost numită ulterior „ *număr cuantic principal* ". După cum se vede din cele arătate mai sus, n poate să capete valori diferite, corespunzând unui şir natural de numere întregi.

Raza orbitei celei mai apropiate de nucleu ($n = 1$) s'a artătat a fi pentru hidrogen de 0,53 Å. Electronul se roteşte pe dânsa cu o viteză de aproximativ 2200 km pe secundă (în timp ce vitesa medie a rotaţiei pământului în jurul soarelui este numai de 30 km pe secundă).

In fig. 80 este dată schema orbitelor posibile pentru atomul de hidrogen şi anume sunt date numai primele patru. Viteza de rotaţie a electronului pe a doua orbită este de două ori mai mică decât pe prima, pe a treia de trei ori mai mică, etc.

Travaliul necesar pentru smulgerea unui electron de pe o orbită pe alta din atomul de hidrogen este invers proporţional cu pătratul numărului cuantic principal al celei din urmă. De aceea, de exemplu, smulgerea unui electron de pe orbita a treia se produce de nouă ori mai uşor decât de pe prima. De aici rezultă că diferenţa nivelelor energetice a două orbite ($E_H - E_K$) este proporţională

cu raportul $\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_H^2}$, unde n — sunt numerele respective corespunzătoare cuantelor principale.

Frecvențele calculate de Bohr pentru radiațiile care apar la salturile electronului de pe o orbită pe alta au corespuns întocmai cu frecvențele liniilor observate experimental în spectrul hidrogenului. După cum reiese din fig. 81, salturilor de pe diferitele orbite mai îndepărtate de nucleu, pe orbita corespunzătoare lui $n = 1$, le corespunde linia care se găsește în domeniul ultraviolet din seria lui Lyman, salturilor pe orbita $n = 2$ le corespunde linia din seria lui Balmer (fig. 78), salturilor pe orbita $n = 3$, 4 și 5 le corespund liniile ce se găsesc

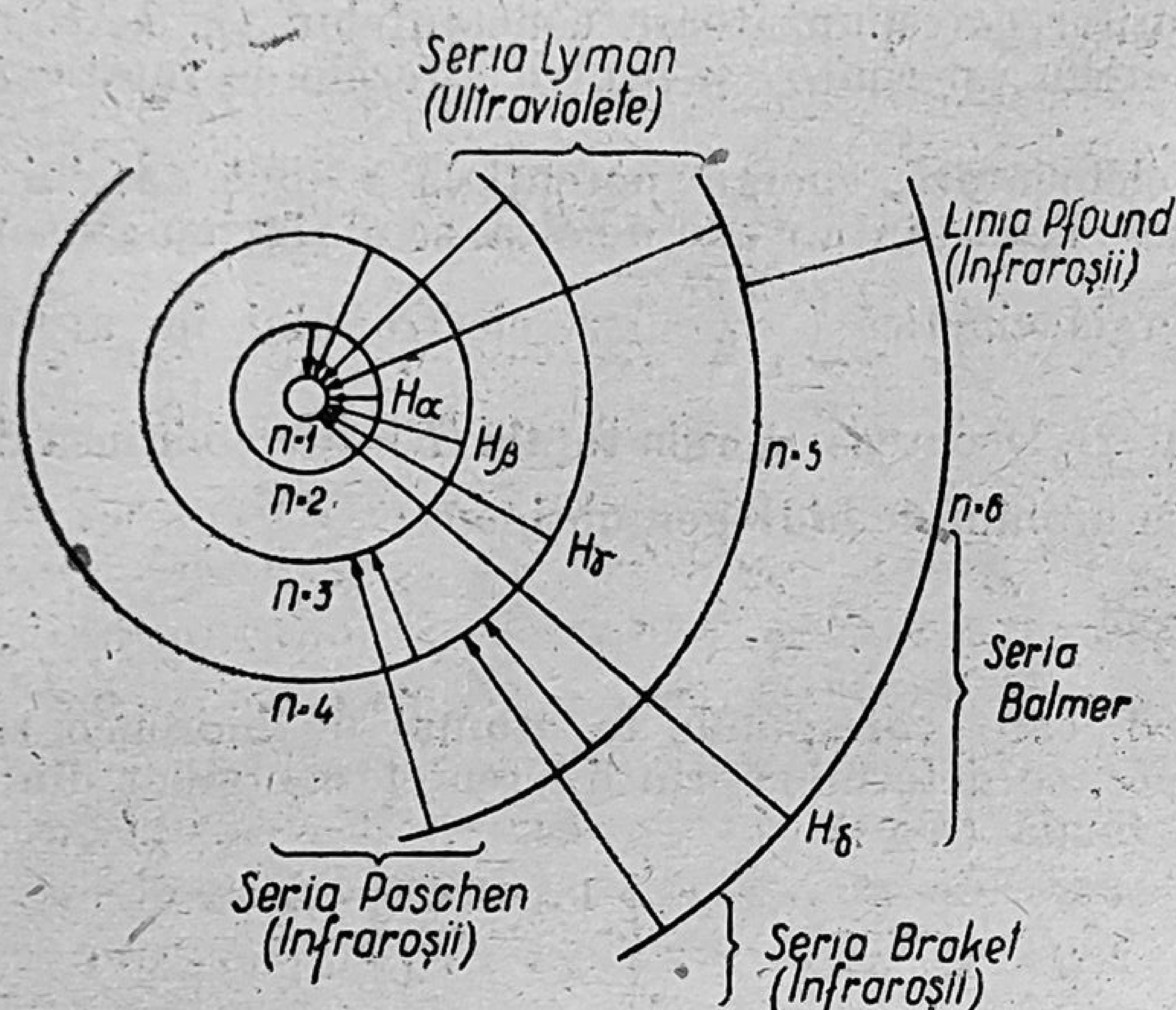


Fig. 81: — Schema provenienței spectrului hidrogenului.

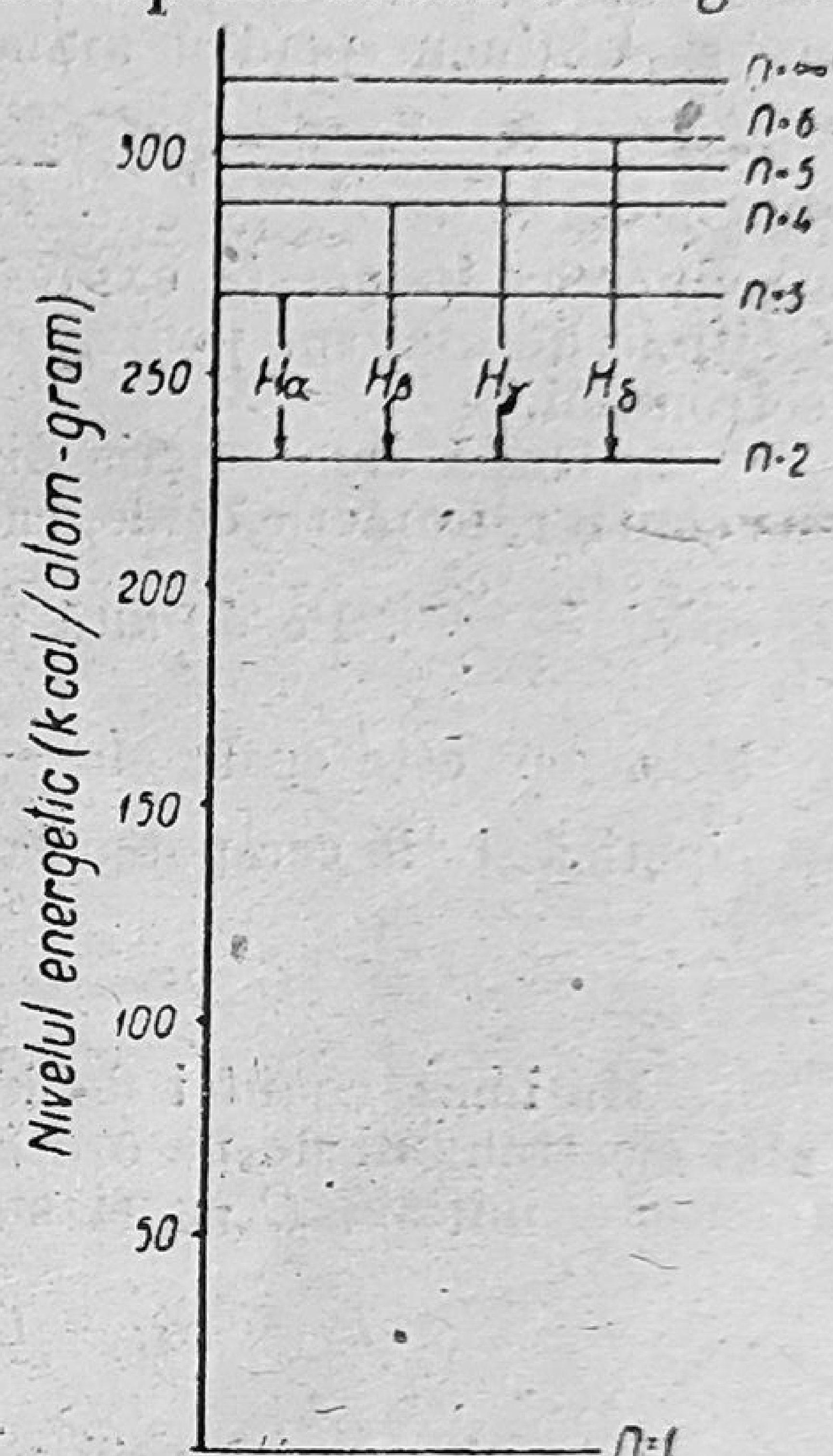
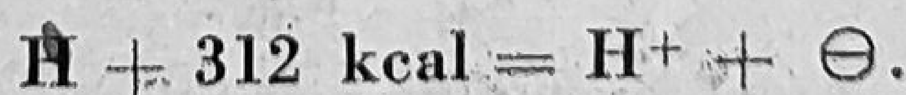


Fig. 82. — Nivelele de energie în atomul de hidrogen.

în domeniul infraroșiu din seriile lui Paschen, Bracket și Pfound. Cele două din urmă au fost găsite în mod experimental după elaborarea teoriei lui Bohr și anume pe baza previziunilor acesteia.

Dacă s'ar comunica atomului o energie mai mare decât aceea care corespunde atracției ce o are nucleul față de electron, atunci s'ar produce ionizarea atomului — descompunerea lui în electroni și ioni încărcați pozitiv (în cazul hidrogenului proton). Energia care trebue cheltuită pentru acest scop corespunde cu $n = \infty$ (fig. 82) și se numește energie de ionizare. Ea poate fi determinată din spectru și pentru starea normală a atomului de hidrogen se ridică la 312 kcal la un atom:



$$H + 312\ \text{kcal} = H^+ + \ominus.$$

2. Condiția de echilibru în mișcarea de rotație este exprimată de egalitatea dintre forța centrifugă și cea centripetă. Pentru atomul de hidrogen, prima din aceste forțe se determină prin energia de mișcare a electronului și raza orbitei pe care el se rotește, a doua prin atracția electrostatică a electronului spre nucleu (după legea lui Coulomb). Dacă m este masa electronului ($9{,}11 \cdot 10^{-28}$ g), e este sarcina lui ($4{,}80 \cdot 10^{-10}$ de unități

electronice absolute) r este raza orbitei şi v este viteza electronului, atunci condiţia de echilibru pentru atomul de hidrogen este exprimată de corelaţia :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{sau} \quad mv^2 = \frac{e^2}{r}.$$

Având această primă ecuaţie cu două necunoscute (v şi r), nu se poate spune nimic precis despre structura intimă a atomului de hidrogen.

Bohr a ieşit din această dificultate presupunând că în baza teoriei cuantelor cantitatea de mişcare (mv) a electronului poate varia numai în salturi după ecuaţia :

$$mv = \frac{h}{2\pi r} \cdot n \quad (n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots)$$

Combinarea celei de a doua ecuaţii, astfel introdusă, cu cea anterioară, ne permite să obţinem pentru ambele necunoscute o rezolvare totală, absolut determinată :

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 e \cdot m} \cdot n^2 \quad \text{şi} \quad v = \frac{2\pi\, e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}$$

Introducerea în aceste expresii a valorilor corespunzătoare constantelor (π, h, e, m) dă cifrele de mai sus pentru razele orbitelor „permise" şi pentru vitezele de rotaţie ale electronului.

3. După cum se ştie din fizica elementară, energia potenţială a două sarcini de sens contrar, numeric egale, care se găsesc la distanţa r una de alta, se obţine cu ajutorul expresiei $-\frac{e^2}{r}$. Pe de altă parte energia cinetică $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$ a electronului în atomul de hidrogen este egală cu $\frac{e^2}{2r}$ punctul 2). Deoarece energia totală (E) este compusă din cea cinetică şi din cea potenţială, pentru atomul de hidrogen obţinem :

$$E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Mărimea cuantei de lumină ($h\nu$), care corespunde în atomul de hidrogen saltului electronului de pe o orbită pe alta, se determină prin diferenţele energiilor dintre starea lui iniţială (E_H) şi starea lui finală (E_K :)

$$h\nu = E_H - E_K = -\frac{e^2}{2r_H} + \frac{e^2}{2r_K} = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{r_K} - \frac{1}{r_H}\right)$$

Înlocuirea lui r prin expresia lui generală punctul 2) dă :

$$h\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}\left(\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_H^2}\right) \quad \text{sau} \quad \nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)$$

Introducerea valorilor pentru constante aduce ecuaţia frecvenţelor de vibraţie (adică a numărului care se schimbă pe secundă) la următoarea formă numerică :

$$\nu = 3{,}30 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)$$

In sfârşit corelaţia $\lambda\nu = c$ (vezi II, § 2), permite a se trece dela frecvenţă la lungimi de unde. Dacă, după cum se obişnueşte, se exprimă aceste lungimi de undă în angströmii atunci forma numerică a ecuaţiei va fi :

$$\lambda = \frac{909}{\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_H^2}}$$

Mai jos sunt redate, drept exemplu, mărimile lungimilor de undă ale liniilor principale din seria lui Balmer, calculate după ultima formulă, cât şi determinate experimental :

Linia	H_α	H_β	H_γ	H_δ
Teoretic	6544	4848	4329	4091
Experimental	6563	4861	4341	4102

După cum se vede, teoria atomului de hidrogen, chiar în forma ei cea mai simplă, dă rezultate care coincid foarte bine cu experienţa.

4. Expresiile teoretice pentru $h\nu$, aduse mai sus, permit să se efectueze diferite calcule aproximative, în legătură cu schimbarea stării energetice a atomului de hidrogen. Introducând în ecuaţie înmulţitorul $1{,}44 \cdot 10^{13}$, care serveşte pentru trecerea dela ergi (pentru un atom) la kcal pentru un atom-gram, căpătăm :

$$E = 1{,}44 \, . \, 10^{13} \, . \, \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) = 314 \left(\frac{1}{n_K^2} - \frac{1}{n_H^2} \right)$$

Fie, de exemplu, de calculat energiile de excitare, care corespund liniilor din seria lui Balmer ($n_H = 2$). Inlocuind în ecuaţie consecutiv

$n_K = 3, 4, 5, 6$, căpătăm :

Linia	Hα	Hβ	Hγ	Hδ
energie de excitare (kcal) . . .	44	59	66	70

După cum se vede din şirul de cifre de mai sus, pe măsura îndepărtării electronului de nucleu, diferenţa dintre energiile de excitaţie consecutive se micşorează rapid. Acest fapt condiţionează apropierea rapidă a liniilor din spectrul hidrogenului, pe măsura apropierii de limita seriei (fig. 78).

Limita această însăşi corespunde cu $n_K = \infty$ adică, cu ruperea completă a electronului de nucleu, sau a ionizării atomului. In funcţie de n_H, energiile corespunzătoare vor fi evident diferite. Cea mai importantă dintre ele este energia, care corespunde stării normale iniţiale a atomului ($n_H = 1$), care de obiceiu se şi indică în literatură sub denumirea de *energie de ionizare*. Determinarea ei experimentală din limita seriei lui Lyman, ne dă o valoare de 312 kcal, care aproape nu se deosebeşte de cea calculată după formula teoretică de mai sus (314 kcal).

O desvoltare ulterioară a teoriei lui Bohr a fost dată de Sommerfeld (în anul 1916), care a arătat că în afară de orbitele circulare, electronul se poate mişca şi pe orbite eliptice, aproximativ aceluiaşi nivel de energie corespunzându-i atâtea tipuri de orbite posibile, câte unităţi sunt în numărul principal de cuante. Numărul determină dimensiunea semiaxei mari a unei anumite familii de elipse (în cazul special al cercului — raza lui). Mărimea semiaxei mici se determină prin aşa numitul „ număr cuantic auxiliar " (k), care capătă de asemenea valorile unor numere întregi consecutive, dar nu poate fi mai mare decât cel principal.

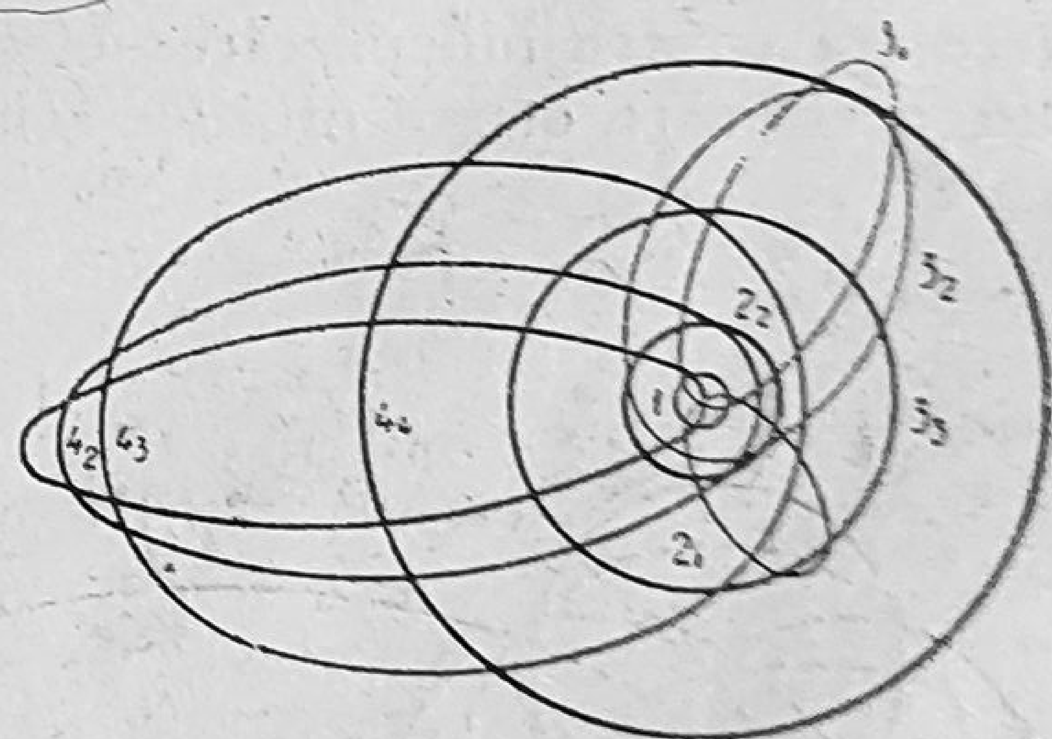


Fig. 83. — Orbite electronice posibile ale atomului de hidrogen după Sommerfeld.

Pentru semiaxa mare a elipsei avem — după Sommerfeld — corelaţia $a = n^2 r$, iar pentru cea mică $b = nkr$, unde r= raza orbitei în starea normală a atomului(0,53Å).

De exemplu, pentru numărul cuantic principal Z, sunt posibile trei tipuri de elipse, care se caracterizează prin adnotările Z_1 Z_2, Z_3, care arată că semiaxa mică se raportează la cea mare, respectiv ca 1 : 3 ; 2 : 3 şi 3 : 3. In ultimul caz avem un caz special al elipsei — cercul — care a fost singurul model examinat de Bohr. Modelul orbitelor electronice posibile ale atomului de hidrogen după Sommerfeld este dat în fig. 83. Nivelele energetice care corespund fiecăreia din aceste orbite sunt schematic scoase în evidenţă în fig. 84 (B), cu orbitele circulare respective (A).

Din fig. 84 se vede că nivelul energetic cel mai mic caracterizează orbitele eliptice cu excentricitate maximă. De aceea tocmai acestea se vor umple în primul rând cu electroni la construirea fiecărui nou strat al atomilor plurielectronici. Aceste *straturi* însăşi sau *învelişuri electronice* (adică totalitatea electronilor cu valori egale ale numărului cuantic principal), pe măsura îndepărtării lor de nucleu sunt însemnate deseori prin literele *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*. Precizarea modelului, efectuată de Sommerfeld, a permis să se explice structura fină a liniilor spectrale.

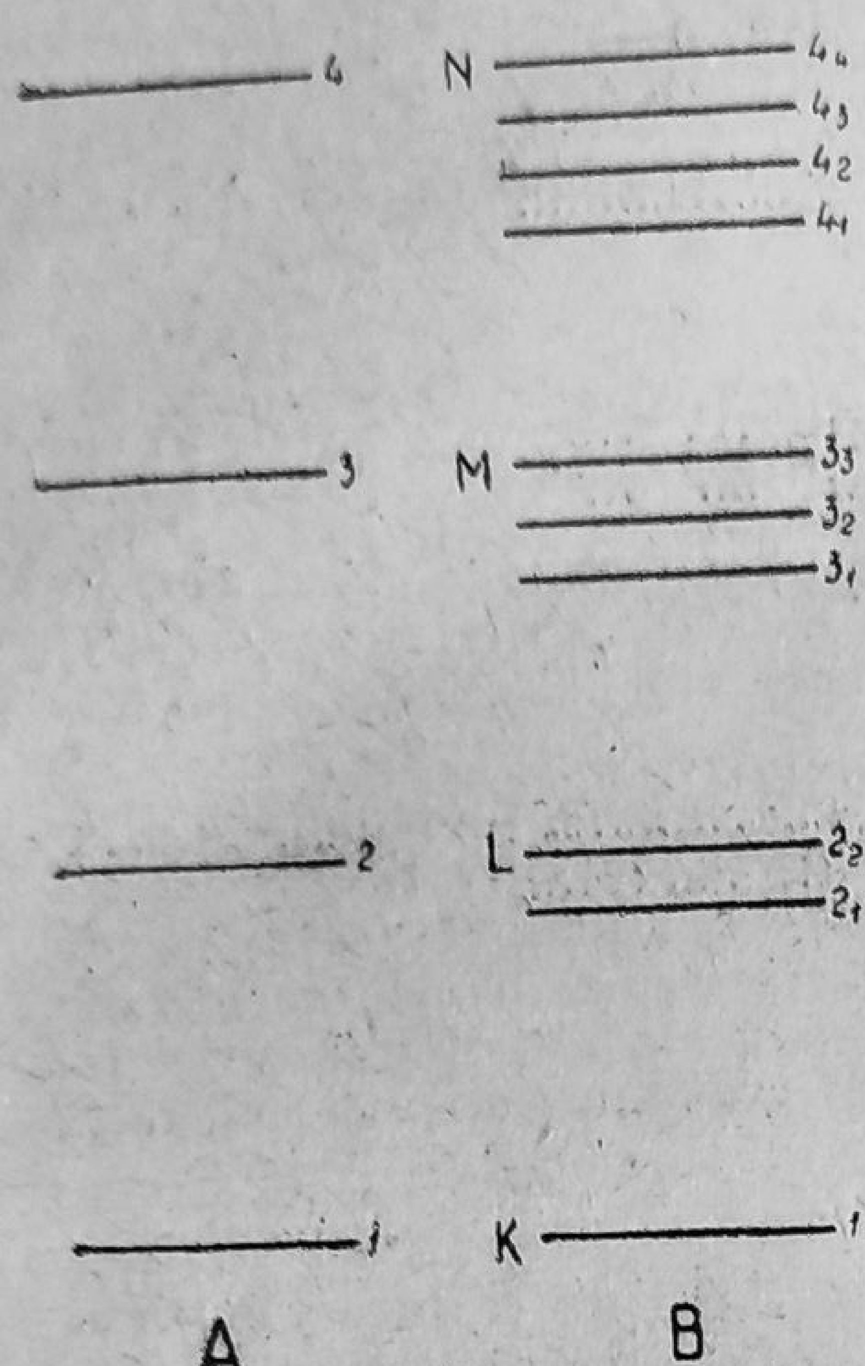


Fig. 84. — Schema nivelelor energetice pentru modele de orbite eliptice şi circulare.

Fig. 85 arată schematic modelul atomului de sodiu construit pe baza reprezentărilor expuse şi în care straturile *K* şi *L* sunt deja umplute şi începe completarea stratului *M*. Singurul electron al sodiului, care se referă la ultimul strat, este legat de nucleu mult mai slab decât celelalte şi de aceea funcţionează ca electron de „ valenţă". In fig. 86 este dat modelul atomului de argon, în care stratul *M* s'a completat până la 8 electroni. Următorul element — potasiul — are în stratul *N* aceeaşi orbită alungită ca şi în stratul *M*.

La atomii grei, liniile spectrului vizibil sunt determinate numai de salturile electronilor celor mai periferici, iar la salturi din straturi mai adânci se obţin linii care corespund razelor ultraviolete sau razelor Roentgen. Energia de ionizare pentru aceşti atomi reprezintă energia necesară pentru îndepărtarea electronului celui mai slab legat şi care este unul din aceia care ocupă orbitele cele mai periferice.

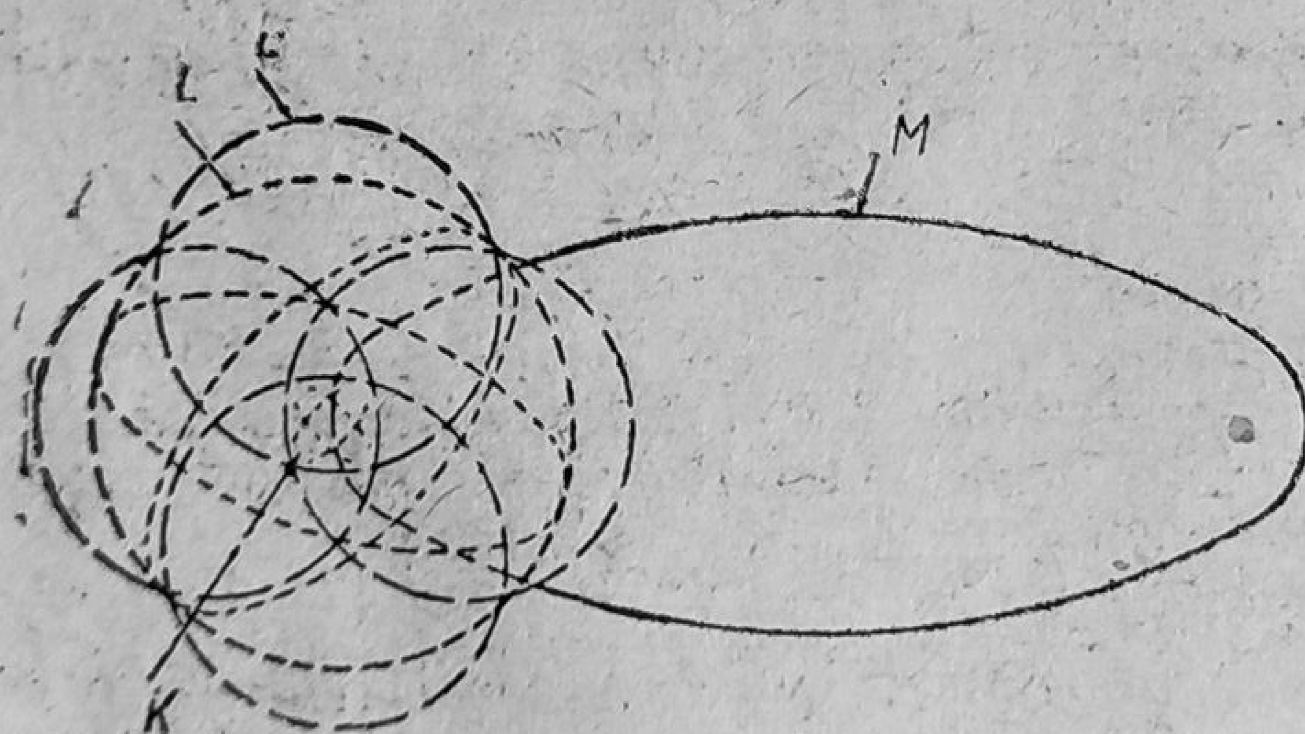


Fig. 85. — Modelul atomului de sodiu.

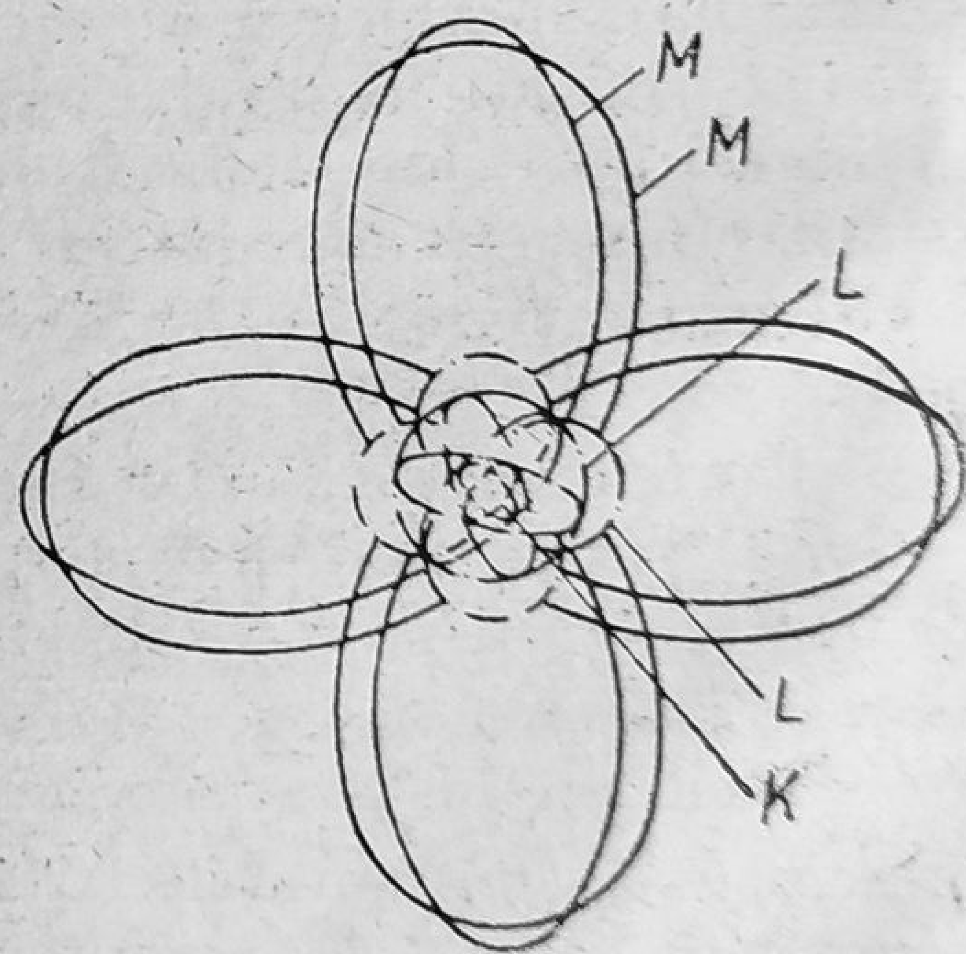


Fig. 86.—Modelul atomului de argon.

5. Pentru descrierea atomilor plurielectronici nu mai sunt deajuns două numere cuantice. In legătură cu aceasta, a fost elaborat un sistem de patru numere cuantice n, l, m_l şi m_s. Din aceştia, *principalul* număr cuantic n a păstrat valoarea lui iniţială şi l a fost introdus în locul numărului cuantic auxiliar k, cu care el este legat prin relaţia

simplă: $l = k - 1$. Deoarece numărul cuantic auxiliar inițial a putut să primească toate valorile numerelor întregi din seria $k = 1, 2, 3, \ldots, n$, pentru l (care a păstrat valoarea numărului cuantic *auxiliar*), sunt posibile toate numerele întregi din seria $l = 0, 1, 2, \ldots, (n - 1)$.

Așa numitul număr cuantic *magnetic* m_l este legat cu momentul magnetic al electronului determinat de rotația lui pe orbită. Mărimea unui astfel de moment orbital depinde de caracterul orbitei și se determină prin relația $[\mu l] = [\mu_0] \sqrt{l(l+1)}$, unde $[\mu_0]$ este unitatea momentului magnetic (așa numitul *magneton*). După cum cere teoria cuantelor, sub acțiunea unui câmp magnetic exterior, orbitele electronice trebue să se așeze în spațiu în așa fel ca proiecțiunea momentelor magnetice orbitale pe direcția câmpului să se exprime prin numere întregi. In legătură cu aceasta, m_l poate să treacă prin toate mărimile numerice, dela $-l$ până la $+l$, adică poate să aibă un număr de $2l + 1$ mărimi. De exemplu, la $l = 3$, vom avea pentru m_l valoarea: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Direcțiile „permise" ale momentului orbital, care corespund acestui caz, sunt arătate schematic în fig. 87 prin săgeți.

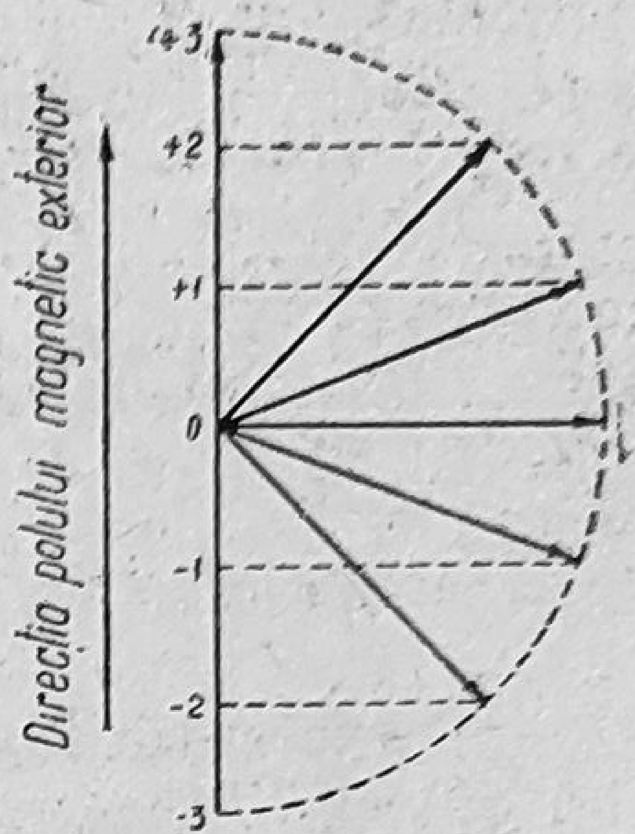


Fig. 87. — Reprezentarea în cuante a momentului orbital magnetic.

Așa numitul număr cuantic *spinal* m_s este de asemenea legat de momentul magnetic al electronului, dar nu de cel orbital, ci spinal, adică determinat de rotația proprie a electronului, de spinul său. Mărimea momentului magnetic spinal este aceeași pentru toți electronii $[\mu_s] = 1{,}73\ [\mu_0]$. Numărul spinal de cuante însăși poate să ia numai două valori: $+1/2$ și $-1/2$.

Pe lângă sistemul de mai sus cu patru cuante, există și un altul (ceva mai puțin comod), în care m_l și m_s se înlocuesc cu așa numitul număr cuantic „*interior*"(j) și corespunzătorul sau numărul cuantic *magnetic* (m_j) Aceste numere $j = l \pm 1/2$ și m_j pot să treacă prin toate valorile care diferă cu o unitate, dela $-j$ până la $+j$. Ambele sisteme permit o orientare la fel de bună în spectrele atomilor plurielectronici.

6. Insuși numărul condițiunilor independente, necesare pentru descrierea completă a unui sistem mecanic oarecare, se determină prin numărul gradelor de libertate ce îi sunt proprii. Electronul posedă trei grade de libertate de mutare în spațiu (corespunzătoare celor trei axe de coordonate) și un grad de libertate suplementar, care este determinat de rotația lui proprie. De aceea, pentru descrierea deplină a electronului, este necesar și suficient de a avea patru numere cuantice.

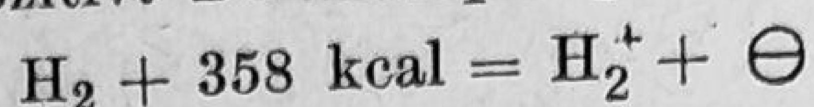
7. La clasificarea spectrelor se obișnuește a se împărți electronii fiecărui strat ce se determină prin numărul cuantic principal n în subgrupe, care corespund unui oarecare număr cuantic auxiliar l. Valorile numerice ale acestuia sunt de obiceiu înlocuite în acest caz prin litere convenționale conform notărilor de mai jos:

Valorile l	0	1	2	3	4
Notarea spectroscopică .	s	p	d	f	g

Notarea spectroscopică care caracterizează o subgrupă oarecare de electroni, se construește în așa fel, încât la început se indică printr'o cifră numărul cuantic principal și apoi printr'o literă numărul cuantic auxiliar. De exemplu, simbolul $3d$ înseamnă că este vorba despre subgrupa de electroni care se găsesc în al treilea strat și se caracterizează prin mărimea $l = 2$ (în cazul dat aceasta corespunde orbitelor circulare). Numărul electronilor dintr'o astfel de subgrupă se indică sub forma unui indice de ridicare la putere pe lângă litera respectivă. De exemplu simbolul $3d^{10}$, înseamnă că în subgrupa $3d$ există 10 electroni.

Descrierea spectroscopică a structurii electronice a unui atom oarecare, include toate însemnările caracteristice subgrupelor lui, ele fiind așezate într'o ordine crescândă, începând cu n și sfârșind cu l. De exemplu pentru Ne cu cei zece electroni ai săi, avem: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$. Descrierea aceasta arată că doi electroni ai atomului de neon se găsesc în primul strat și se caracterizează prin valoarea $l = 0$, iar dintre cei ce se găsesc în al doilea strat în număr de opt electroni, doi se caracterizează prin valoarea $l = 0$ și șase prin valoarea $l = 1$.

8. Spre deosebire de spectrele atomice care conțin linii distincte, pentru molecule aceste spectre constau dintr'un șir de benzi care sunt formate dintr'o mulțime de linii apropiate una de alta. Fiecare bandă corespunde trecerii moleculei din starea de excitație în cea normală (sau într'o altă stare de excitare cu o energie mai mică). In același fel ca în atomi, aici poate fi determinată energia de ionizare cu formarea unui „ion molecular", încărcat pozitiv. De exemplu pentru molecula de hidrogen avem :



$$H_2 + 358 \text{ kcal} = H_2^+ + \ominus$$

In ionul H_2^+ ($d_{HH} = 1{,}06$ Å), între ambele nuclee se realizează o legătură monoelectronică. Cea din urmă este mult mai puțin solidă (energie de rupere 60 kcal/g. mol.) decât obișnuita legătură dielectronică din molecula neutră H_2 ($d_{HH} = 0{,}74$ Å energia de rupere 104 kcal/g/mol.).

Resfirarea unei linii din spectru într'o bandă întreagă este determinată de rotația proprie a moleculei și de mișcarea oscilatorie a atomilor ei. Asupra caracterului benzii influențează de asemenea și soliditatea legăturii chimice dintre atomi. Invers, din datele analizei spectrelor se poate calcula, în cele mai simple cazuri, energia de disociație a moleculei, cât și să se tragă importante concluzii referitoare la structura ei în spațiu. Tocmai în acest mod s'a găsit, de exemplu, că în molecula de apă, nucleele celor trei atomi sunt așezați nu pe o linie dreaptă, ci în vârfurile unui triunghiu echilateral.

Reprezentările examinate mai sus nu contrazic deloc modelele atomice (fig. 40) simplificate, ci le precizează numai. Intr'adevăr, distribuirea electronilor pe straturi se păstrează în modelele lui Bohr — Sommerfeld și corespunde cu cele amintite în partea a doua a cursului. Atât modelele amintite în partea a 2-a a cursului, cât și modelele lui Bohr — Sommerfeld, nu reflectă desigur structura atomilor, respectiv toată complexitatea lor.Fără îndoială însă că aceste modele ne dau totuși o idee justă despre unele caracteristice de bază ale acestei structuri. Tocmai astfel ele trebue înțelese. „Recunoașterea teoriei printr'o imagine, o copie aproximativă a realității obiective, în aceasta constă esența materialismului". (Lenin).

9. La sfârșitul celei de a doua decade a secolului nostru, în desvoltarea științei despre structura atomilor a intervenit o cotitură bruscă, determinată de influența unei concepții fizice principial noi (adică ideii de cunoaștere), emise în anul 1924 de către de Broglie. Incă din teoria cuantelor și apoi confirmat experimental pe calea ciocnirilor dintre fotoni și electroni, a reieșit că *fiecare undă electromagnetică posedă simultan și proprietățile particulei* : după de Broglie ar avea loc și reciproca : *fiecare particulă în mișcare posedă simultan și proprietățile undei.*

Dependența reciprocă cantitativă dintre proprietățile ondulatorii cât și corpusculare (adică respectiv a particulelor) ale materiei este dată de ecuația lui de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

unde h = constanta lui Plank, m = masa particulei, v = vitesa ei și λ = lungimea de undă respectivă (așa numita undă *fazică*). Folosindu-se această ecuație, se poate calcula masa cuantei de energie de radiație care corespunde oricărei lungimi de undă (punând $v = c$, adică $3{,}00 \cdot 10^{10}$ cm/s). De asemenea se poate calcula lungimea de undă fazică caracteristică pentru particula substanței de oricare masă și vitesă dată. De exemplu fotonul, care corespunde liniei $H\alpha$ din seria Balmer ($\lambda = 6563$, Å $= 6{,}563 \cdot 10^{-5}$ cm), are o masă $m = 3 \cdot 10^{-33}$ g, adică el este de circa 300 000 ori mai ușor decât electronul. Pe de altă parte electronul, care ar avea viteza de $6 . 10^{-8}$ cm/s se caracterizează printr'o lungime de undă fazică de $\lambda = 1{,}21 \cdot 10^{-8}$ cm $= 1{,}21$ Å, adică o undă de tipul razelor Roentgen (vezi fig. 32).

Această consecință a teoriei a găsit de curând o confirmare directă experimentală : s'a dovedit că un mănunchiu de electroni îndreptați asupra unui cristal suferă o difracție exact asemănătoare razelor Roentgen de o lungime de undă analoagă. Ceva mai târziu

acelaşi lucru a fost stabilit şi pentru atomii hidrogenului cât şi ai heliului. Deoarece difracţia este o proprietate caracteristică undelor, rezultatele de mai sus confirmă neîndoelnic justeţea ideii lui de Broglie.

10. *Mecanica ondulatorie*, care s'a desvoltat pe baza ideii lui de Broglie, consideră problema structurii atomilor din punctul de vedere al principiului de nedeterminare caracteristic acestei idei (Heisenberg 1925). In concordanţă cu acesta, caracterul de mişcare al unui electron oarecare nu poate fi principial exact fixat. Reprezentarea prin modele a atomului, cu orbitele lui determinate de electroni, trebue din această cauză să fie înlocuită printr'o descriere din care se evaluează numai probabilitatea aflării electronului într'un punct oarecare, în spaţiu. Evaluarea însăşi a acestei probabilităţi, cu toate că se pleacă dela date pur structurale descriptive, se face totuşi pe cale pur matematică, cu ajutorul aşa denumitei ecuaţii ondulatorii (Schrödinger, anul 1926).

Figura 88 arată repartizarea probabilităţilor aşezării electronului la o distanţă oarecare de nucleu, pentru diferite stări cuantice ale atomului de hidrogen. După cum se vede din figură, pentru cazurile de egalitate ale numerelor cuantice, principal şi secundar ($n = k$), situaţia probabilităţilor maxime corespunde aproximativ razelor orbitelor circulare ale teoriei Bohr-Sommerfeld.

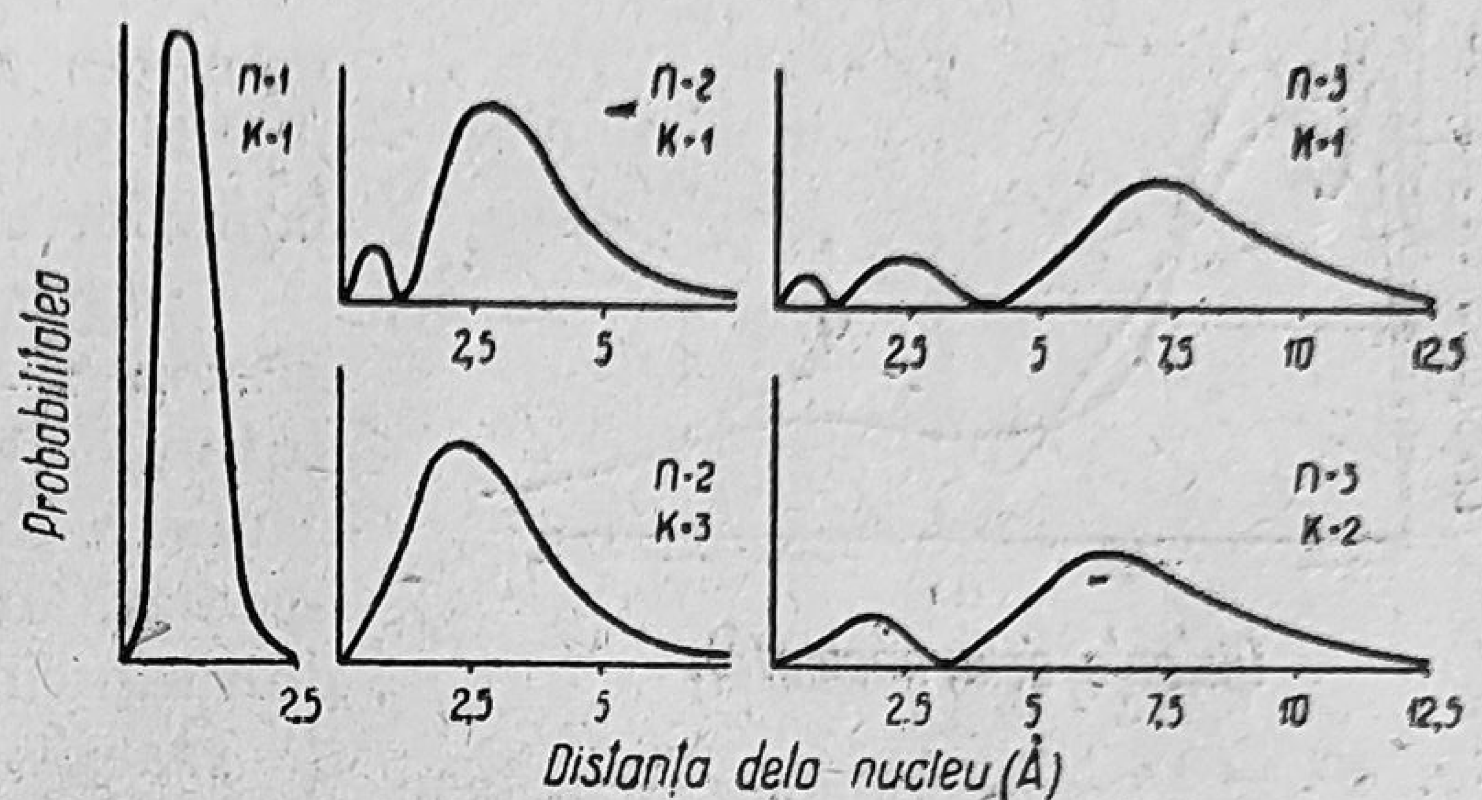


Fig. 88. — Repartizarea probabilităţilor pentru găsirea electronului în atomul de hidrogen.

Pentru cazurile care corespund orbitelor eliptice ale acestei teorii, $k < n$ la distanţe determinate de nucleu, se ivesc acum nu numai maxime, dar şi minime de probabilitate, adică în atom se formează zone separate cu „o densitate diferită a norului electronic".

O asemenea metodă de exprimare a probabilităţilor aflării poziţiei unui electron printr'o dibuire de apreciere a densităţii „norului electronic" omogen şi obţinută în acest fel, după teoria mecanicei ondulatorii, este deosebit de comodă pentru cercetarea atomilor electronici. Linia continuă din fig. 89 dă o repartiţie calculată din punct de vedere teoretic pentru atomul de argon. După cum se vede din figură, anumitor straturi electronice (K, L, M) corespunzătoare teoriei lui Bohr-Sommerfeld le corespund maximele curbei. Totuşi, o densitate maximă a norului electronic (adică probabilitatea de aflare a electronului într'o poziţie) se află şi între straturi. Aceste straturi nu sunt astfel despărţite prea bine unul de altul. Printr'o linie punctată se arată rezultatul controlului repartiţiei teoretice, pe calea calculului densităţii electronice, pe baza datelor experimentale referitoare la dispersarea de către argon a razelor Roentgen. Cu toate că primul minimum nu apare pe curba punctată, totuşi caracterul ei general corespunde bine cu cerinţele teoriei, confirmând-o prin aceasta. Tratarea din punctul de vedere al teoriei mecanicei ondulatorii a problemelor atomice, a permis rezolvarea unui număr de chestiuni, care rămăseseră până atunci neclare, obţinându-se de asemenea anumite rezultate cantitative cu o precizie mult mai mare decât până atunci. Totuşi imposibilitatea de concretizare a ei, caracteristică pentru teoria mecanicei ondulatorie, coboară cu

mult, pentru cunoaştere, valoarea acestei metode, care este în genere mai mult matematică decât fizică.

§ 3. **Echilibru chimic**. Dacă se amestecă hidrogenul şi oxigenul în stare gazoasă, reacţia conform ecuaţiei $2\,H_2+O_2=2\,H_2O$ practic nici nu are loc în condiţiuni obişnuite. Numai la încălzirea amestecului de gaze încep să se formeze oarecare cantităţi de apă. Plecând dela datele experienţei, s'a stabilit că la 400° se cer 80 de zile pentru combinarea completă a hidrogenului cu oxigenul, la 500° 2 ore, iar la 600° reacţia are loc cu explozie, adică brusc.

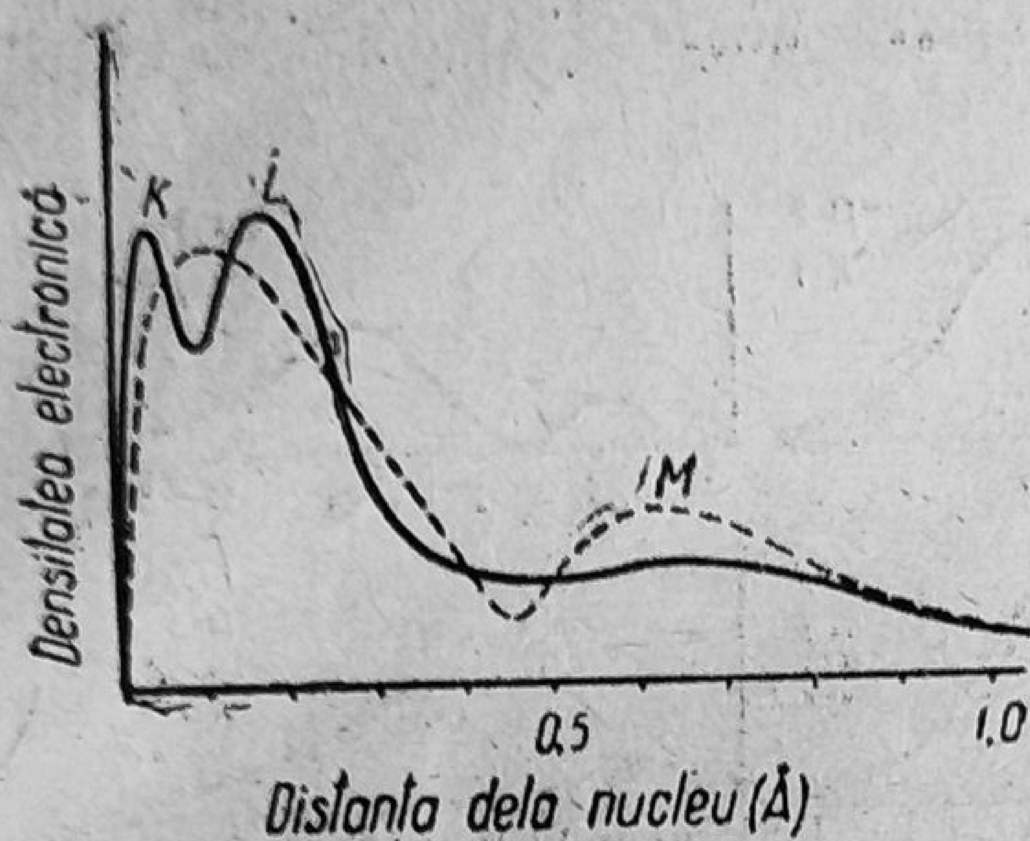


Fig. 89. — Distribuţia densităţii electronice în atomul de argon.

Astfel vitesa de formare a apei din elemente, se arată a fi dependentă de condiţiunile exterioare. Pentru posibilitatea studierii cantitative a acestei funcţii este necesar, în primul rând, de a se stabili unităţile în care se exprimă însăşi vitesa de reacţie. *Vitesa reacţiilor chimice se măsoară prin variaţia concentraţiei substanţelor ce reacţionează în unitatea de timp*. Concentraţiile se exprimă de cele mai multe ori prin numărul de moli la litru, timpul în secunde, minute, etc., aferente vitesei reacţiei studiate.

Dacă izolăm o oarecare parte din spaţiu şi introducem în el anumite substanţe, atunci o astfel de parte de spaţiu (de exemplu cuprinsă într'un vas) şi umplută cu substanţe, se numeşte în chimie un *sistem*. Moleculele care se găsesc într'un sistem sau altul pot să reacţioneze unele cu altele numai prin ciocniri. Cu cât mai des vor avea loc acestea, cu atât mai repede va merge reacţia. Dar numărul ciocnirilor depinde în primul rând de concentraţia ambelor substanţe ce reacţionează : cu cât sunt mai mari aceste concentraţii, cu atât se vor produce mai multe ciocniri. Ca exemplu ce ilustrează influenţa concentraţiei, poate să ne servească diferenţa pronunţată a energiei de ardere a diferitelor substanţe în aer (circa 20% oxigen) şi în oxigenul curat.

Pe baza studiului reacţiilor în amestecurile de gaze cât şi în soluţii, Guldberg şi Waage au stabilit în anul 1867 aşa numita **lege a maselor**, care formulează influenţa concentraţiei asupra vitesei reacţiilor chimice. *Vitesa reacţiei chimice este direct proporţională cu produsul concentraţiilor substanţelor ce reacţionează.* Astfel pentru reacţia $A + B = C$ vom avea : $v = k\cdot[A]\cdot[B]$, unde v = vitesa reacţiei, k = coeficientul de proporţie (aşa numita *constantă a vitesei*), [A] şi [B] = concentraţiile moleculare respective ale substanţelor A şi B. Dacă în reacţie intră nu una, ci mai multe molecule dintr'o substanţă oarecare, atunci concentraţia celei din urmă trebue să fie ridicată la o putere egală cu numărul de molecule care intră în ecuaţia reacţiei. De exemplu vitesa formării apei din elemente, după reacţia $2\,H_2 + O_2$ va fi : $v=k\cdot[H_2]^2\cdot[O_2]$

Exerciţii : Să se exprime vitesa următoarelor reacţii :
a) Formarea acidului clorhidric (HCl) din H_2 şi Cl_2 ;
b) Descompunerea oxidului de azot (NO) în N_2 şi O_2 ;
c) Formarea bioxidului de azot (NO_2) din NO şi O_2.

descompun. De aceea ni se pare că în sistem nu se petrec niciun fel de schimbări.

8. In mod practic, pentru studierea echilibrului chimic se întrebuințează o serie de metode diferite. Una din cele mai generale este „congelarea" echilibrelor. Această metodă se bazează pe faptul că la temperaturi destul de joase vitesa reacției scade în mod practic până la zero. Dacă, de exemplu s'ar include un amestec de hidrogen și oxigen într'un tub de metal cu un punct de topire ridicat și gazele s'ar ține un timp acolo la 2000°, în tub s'ar stabili un echilibru corespunzător pentru această temperatură, aflat între hidrogen și oxigen pe de o parte și vaporii de apă pe de altă parte. La o răcire foarte rapidă a tubului, echilibrul nu are timp să se schimbe, ulterior chiar el nu se schimbă din cauză că reacția decurge foarte lent la temperaturi joase. Datorită acestui fapt, conținutul tubului supus unei analize, ne dă chiar rezultatele ce corespund situației echilibrului la 2000°. Pentru control, de obiceiu experiența se repetă, dar atingând echilibrul din sensul invers — în exemplul nostru precedent, am inclus pentru început apa și nu amestecul de hidrogen și oxigen. Rezultatele ambelor experiențe trebue să coincidă, deoarece una și aceeași situație de echilibru este la fel de accesibilă din ambele sensuri.

Folosindu-ne de expresiile deduse mai sus pentru vitesele reacției directe și inverse, noi putem să ne apropiem de noțiunea deosebit de importantă a *constantei echilibrului*. Deoarece în cazul echilibrului $v_1 = v_2$ avem respectiv;

$$k_1 [H_2]^2 [O_2] = k_2 [H_2 O]^2.$$

Impărțind ambii membri ai egalității prin $k_1 [H_2O]^2$, obținem;

$$\frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Dar câtul împărțirii a două mărimi constante (pentru condiții exterioare determinate) k_1 și k_2, este de asemenea o mărime constantă. Aceasta se numește constanta reacției și se notează cu litera K. Astfel avem;

$$\frac{[H_2]^2 [O_2]}{[H_2O]^2} = K.$$

Din cele expuse rezultă o regulă practică pentru alcătuirea expresiilor constantelor; la numărătorul fracțiunii se scrie produsul concentrațiilor substanțelor membrului din stânga egalității, iar la numitor concentrațiile substanțelor membrului din dreapta (sau invers). In același timp, concentrația fiecărei substanțe ce se află în reacție intră în ecuația reacției la o putere egală cu numărul particulelor ei. Valoarea numerică a constantei de echilibru caracterizează situația acestei mărimi pentru o temperatură dată și nu se schimbă cu schimbarea concentrației substanțelor care se află în reacție.

9. Drept exemplu simplu de determinare experimentală a constantei de echilibru, să examinăm următoarea reacție:



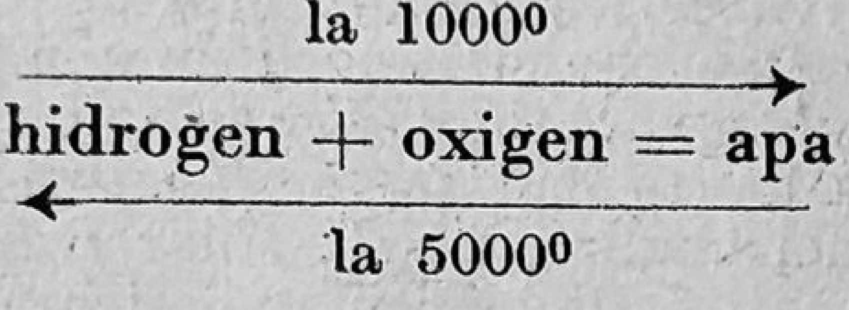
$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ.$$

Expresia constantei de echilibru are forma:

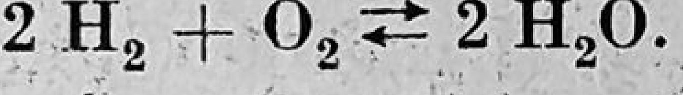
$$\frac{[H_2]\,[J_2]}{[HJ]^2} = K.$$

activare, care poate fi foarte diferită în unele cazuri, este factorul de bază care determină vitesa reacţiei. Cu cât este mai mare această energie, cu atât mai puţine molecule o posedă pentru o temperatură dată şi cu atât mai încet va decurge reacţia.

Dacă la temperaturile de 600⁰...1000⁰, hidrogenul şi oxigenul se combină printr'o explozie formând apa, la 4000⁰...5000⁰ din contră, apa se descompune în hidrogen şi oxigen cu explozie. Notând aceasta schematic, vom avea:



Este evident că în anumite condiţiuni de temperatură trebue să fie posibile ambele reacţii, atât formarea apei cât şi descompunerea ei. Aceasta are loc în realitate în intervalul de temperatură de 2000⁰...4000⁰, când se produce simultan atât formarea moleculelor de apă, din hidrogen şi oxigen, cât şi descompunerea altor molecule de apă în hidrogen şi oxigen. In aceste condiţiuni, reacţia între hidrogen şi oxigen devine, prin urmare, simţitor **reversibilă**. In general, *reversibile se numesc reacţiile care decurg simultan în ambele direcţii*. Ele se notează prin două săgeţi puse în direcţii opuse, cum se vede din ecuaţ a formării apei:



$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O.$$

Vitezele ambelor reacţii reciproce opuse se pot exprima în felul următor:

$$v_1 = k_1\,[H_2]^2\,[O_2] \quad \text{şi} \quad v_2 = k_2\,[H_2O]^2.$$

Dacă v_1 este mai mare decât v_2, în unitatea de timp se vor forma mai multe molecule decât se vor descompune. Din contră, dacă $v_1 < v_2$, se vor descompune mai multe decât se vor forma. In sfârşit, dacă $v_1 = v_2$, numărul moleculelor de apă ce se vor forma şi descompune va fi egal.

Să presupunem că noi încălzim un amestec de hidrogen şi oxigen până la 3000⁰. Deoarece în primul moment nu există încă molecule de apă, $v_2 = 0$. Dimpotrivă, vitesa v_1 este mare, deoarece există multe molecule de hidrogen şi oxigen. In momentul următor, când o parte din gazele de reacţie au avut timpul să se unească, vitesa v_2 devine accentuată şi vitesa v_1 se micşorează întrucâtva (deoarece concentraţia hidrogenului liber cât şi a oxigenului liber, din amestec, devine mai mică). Pe măsură ce se formează apă, v_2 continuă să crească, v_1 se micşorează. In sfârşit, apare un astfel de moment, când ambele vitese devin egale.

Dacă noi am pleca nu dela hidrogen şi oxigen, ci dela apă, am ajunge într'un fel cu totul asemănător, la aceleaşi rezultate. Intr'un caz sau altul, la egalitatea vitezelor ambelor reacţii, se stabileşte un **echilibru chimic**, care se caracterizează în exterior prin faptul că concentraţia hidrogenului, oxigenului şi a apei (a vaporilor ei) în condiţiuni neschimbate, rămâne aceeaşi, un timp cât se poate de îndelungat.

Din cele examinate reiese, că *echilibrul chimic este un echilibru dinamic*: acest echilibru este determinat nu prin aceea că ajungând la el, procesul se opreşte, ci că ambele reacţii contrarii decurg cu o viteză egală. Tot timpul are loc atât formarea moleculelor de apă cât şi descompunerea lor, dar numărul moleculelor ce se formează în unitatea de timp este egal cu numărul celor ce se

Experiența ne arată că la creșterea temperaturii, *pentru fiecare 10°, vitesa majorității reacțiilor se mărește aproximativ de trei ori.* Totuși, conform teoriei cinetice, creșterea numărului de ciocniri pentru o creștere a temperaturii este foarte mică și nu corespunde deloc unor asemenea accelerări ale reacției.

5. Dacă se pornește dela valoarea medie, amintită mai sus, a coeficientului de temperatură al vitesei (3), încălzirea substanțelor aflate în reacție între o anumită temperatură inițială (t_H) și până la o anumită temperatură finală (t_K), provoacă accelerarea procesului de 3^w ori, unde $w = (t_K - t_H) : 10$. De exemplu, la încălzirea la 100° procesul se accelerează de 59 mii de ori. In același timp însă, numărul ciocnirilor de molecule într'o unitate de timp crește proporțional cu $\sqrt{T}$, unde T = temperatura absolută ($273 + t$). Dacă încălzirea s'a produs, de exemplu dela 0° până la 100°, numărul de ciocniri crește numai de $\sqrt{373} : \sqrt{273} = 1{,}2$ ori.

Această divergență dintre teorie și experiență este totuși numai aparentă In realitate, reacția chimică dintre anumite substanțe nu trebue neapărat să se petreacă cu fiecare ciocnire de particule. Poate avea loc un șir de astfel de întâlniri, după care moleculele să se despartă neschimbate, iar în unele cazuri, când se ciocnesc molecule mai active, ele să intre în recție chimică.

Numărul relativ al unor astfel de întâlniri „reușite" se determină în primul rând prin natura însăși a substanțelor ce reacționează. De aceea, pentru un număr total și identic de ciocniri de molecule, vitesele anumitor reacții pot fi foarte diferite. Pe de altă parte, cu creșterea temperaturii se mărește nu numai numărul total de ciocniri, ci și partea celor reușite ; din această cauză prin încălzire, crește atât de repede vitesa reacției. Pentru substanțe diferite, numărul moleculelor active nu ar crește atunci în același grad și de aici diferența de accelerare a vitesei diferitelor reacții.

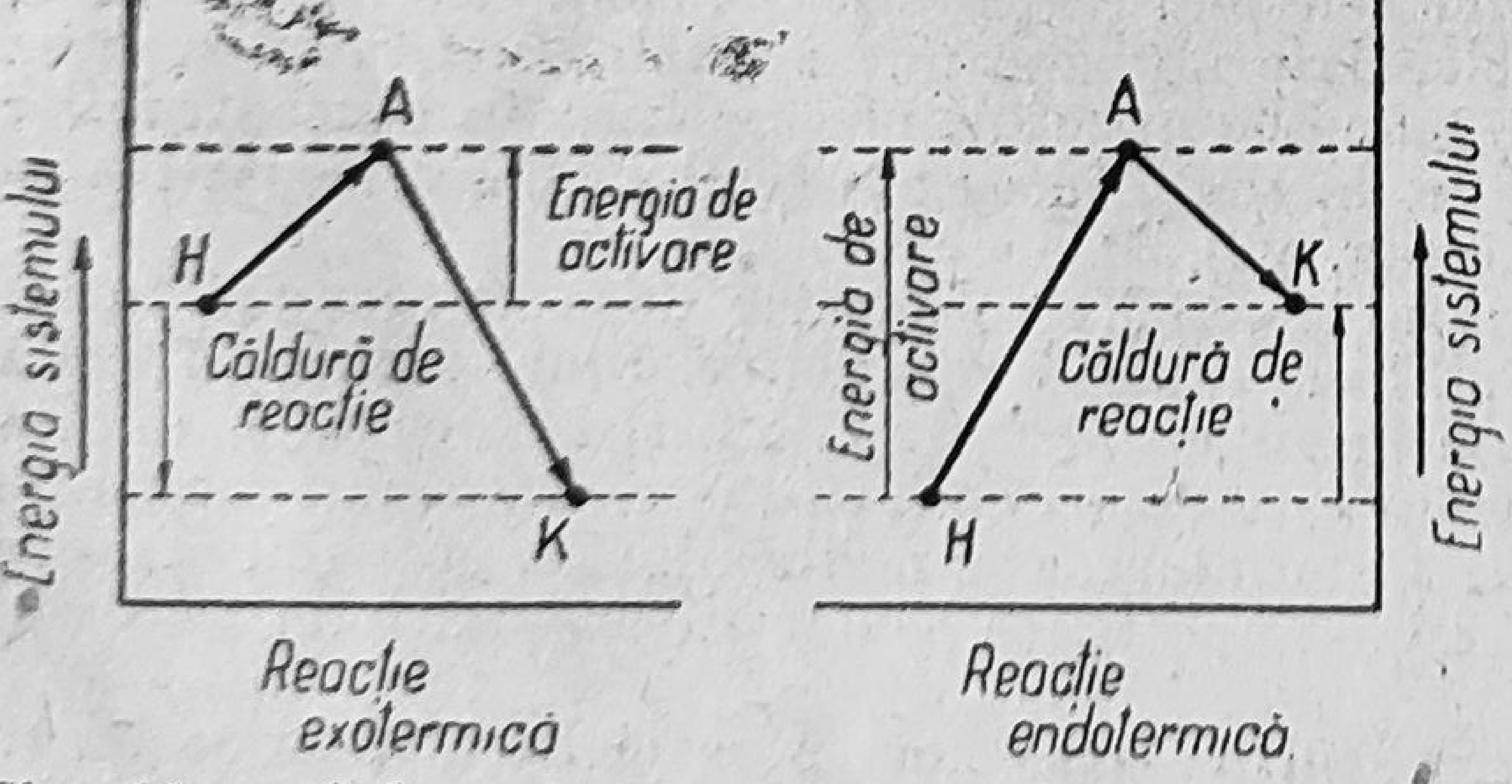


Fig. 91. — Schemele mersului reacțiilor activate.

6. Durata de atingere a moleculelor la ciocnire este evaluată prin mărimi de ordinul 10^{-12}s. De aici se vede pentru ce în timpul ciocnirii reacționează numai particulele cele mai reactive.

Deosebit de reactive pot fi în primul rând cele mai „rapide" molecule, acelea care posedă în momentul reacției o energie cinetică destul de mare (vezi fig. 73). Apoi deosebit de reactive pot să mai fie moleculele excitate, cu unii electroni care nu se găsesc la locurile lor normale, ci la un nivel energetic mai ridicat. In sfârșit, reactive vor fi toate moleculele a căror structură intimă (distanța dintre nucleele lor atomice etc.) la momentul ciocnirii nu se află în starea cea mai stabilă. In toate aceste cazuri, surplusul de energie a moleculei determină o activitate chimică mărită.

7. Energia necesară pentru activarea particulelor inițiale poartă denumirea de *energie de activare* a reacției respective. După cum se vede din schemele arătate în fig. 91, energia întrebuințată pentru trecerea produselor inițiale (H) în starea lor activă (A) este ulterior din nou eliminată în întregime, sau parțial, la trecerea lor în produsele finale (K). De aceea căldura de reacție, determinată prin diferența de energie a produselor inițiale și finale, nu depinde de energia de activare. In același timp energia de

1. Idei apropiate de legea de acțiune a maselor au fost desvoltate încă din lucrările lui Berthollet. El n'a putut să le generalizeze și să le exprime just, deoarece în timpul acela deosebirea dintre concentrație și cantitatea totală a substanței nu era încă limpede. In urma eșecului lui Berthollet în polemica lui cu Proust, după cum se întâmplă adesea, odată cu ceea ce era eronat în ideile lui, a fost respins și tot ceea ce era just. Din această cauză, legea maselor a intrat în știință, relativ târziu.

2. Legea teoretică a acțiunii maselor poate fi dedusă pe baza următoarei constatări a *teoriei probabilităților*: probabilitatea realizării simultane a unor evenimente independente este egală cu produsul probabilităților fiecăreia din ele. Pentru ca să se producă reacția chimică, este necesară ciocnirea moleculelor aflate în reacție, adică o situare a lor simultană într'un punct anumit din spațiu. Probabilitatea (W) a unei astfel de situări pentru molecula fiecărei substanțe din reacție, este direct proporțională cu concentrația ei, adică: $W_A = a \cdot [A]$, $W_B = b \cdot [B]$ etc., unde a, b etc. sunt coeficienții respectivi de proporționalitate. De aici numărul total al ciocnirilor într'o unitate de timp: $u = W_A \cdot W_B \ldots = a[A] \cdot b[B] \ldots$. Dar cum nu toate ciocnirile vor fi reușite și deci nu toate vor conduce la reacția chimică, ci numai o parte din ele, de o mărime α), pentru condițiuni exterioare anumite, acest fapt depinde numai de natura substanțelor ce reacționează. De aceea vitesa reacției $v = \alpha \cdot u = \alpha a \cdot [A] \cdot b\ [B] \ldots$ Inglobând toate constantele (α, a, b, etc.) într'una, obținem legea acțiunii maselor. Valoarea numerică a constantei de vitesă (k) exprimă vitesa reacției în momentul când produsul concentrațiilor substanțelor ce reacționează este egal cu unitatea.

Fig. 90. — Dependența vitesei reacției de gradul ei.

3. Din cele expuse mai sus reiese că probabilitatea manifestării unei reacții chimice trebue să fie, în general, cu atât mai mare, cu cât este mai mic numărul de particule care iau parte la această reacție. Acest număr de particule determină gradul reacției chimice. Astfel, reacția care se reduce la descompunerea spontană a unei molecule, va fi monomoleculară, cea determinată de ciocnirea a două particule bimoleculară, a trei particule trimoleculară, etc. In realitate, reacțiile monomoleculare sunt relativ rare. Din contră, cele bimoleculare sunt cele mai răspândite, pe când cele trimoleculare sunt mult mai rare, iar cele tetramoleculare aproape nu se întâlnesc. Gradul reacției poate fi stabilit pe cale experimentală, luând ca punct de plecare variația concentrațiilor substanțelor aflate în reacție în funcție de timp, întru cât felul curbelor respective se stabilește tocmai prin gradul reacției (fig. 90).

Trebue remarcat că gradul real al reacției este departe de a corespunde întotdeauna gradului care poate fi dedus pe baza ecuației reacției celei mai simple. Aceasta are loc numai atunci, când procesul nu decurge direct după o astfel de ecuație, ci prin stad[illegible] de tranziție. Tot mersul procesului este determinat în asemenea cazuri numai de acel stadiu care decurge cel mai lent. Determinarea experimentală a gradului reacției dă, prin urmare, posibilitatea de a trage importante concluzii din punct de vedere al chimismului ei.

4. Dacă în amestecuri sau în soluții de gaze pot să se ciocnească orice particule, cu totul altfel stă cazul la procesele chimice în care participă substanțe *solide*; este evident că acestea din urmă nu pot să intre în reacție decât numai cu particulele de pe suprafața lor. De aceea și vitesa procesului depinde în acest caz nu de o concentrație volumetrică, ci de mărimea suprafețelor. Condițiunile pentru procesul reacției vor fi, prin urmare, cu atât mai favorabile, cu cât va fi mai fărâmițată substanța solidă introdusă.

Asupra vitesei reacției, în afara concentrației substanțelor ce se află în reacție, trebue de asemenea să influențeze și *temperatura*, deoarece odată cu creșterea acesteia, crește și vitesa mișcării moleculelor și din cauza aceasta se mărește și numărul ciocnirilor dintre ele.

Mărimile concentraţiilor de echilibru, găsite din experienţă, pentru 443° (în moli la litru) şi mărimile constantei de echilibru calculate pe baza acestora, sunt redate mai jos :

$[H_2]$ . . .	0,0268	0,0099	0,0032	0,0017	0,0003
$[J_2]$ . .	0,0002	0,0020	0,0078	0,0114	0,0242
$[HJ]$ . .	0,0177	0,0328	0,0337	0,0315	0,0202
K	0,017	0,018	0,022	0,020	0,018

Din cifrele de mai sus se vede că, neţinând seama de variaţiile destul de importante ale concentraţiilor respective de H_2 şi J_2, valoarea constantei nu variază prea mult. Mărimea ei medie poate fi admisă ca fiind egală cu 0,02.

Calculele cantitative în legătură cu constantele de echilibru sunt destul de complicate şi constitue obiectul unuia din cele mai importante capitole ale chimiei fizice. Dar chiar şi în forma calitativă, exprimarea constantei de echilibru dă indicaţii preţioase asupra influenţei schimbării concentraţiei uneia din substanţe din sistemul de echilibru, asupra concentraţiei celorlalte. Dacă noi vom introduce, de exemplu, în sistemul $2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$ un exces de hidrogen, s'ar mări prin aceasta concentraţia lui şi împreună cu aceasta, valoarea numărătorului în expresia de mai sus, pentru constanta de echilibru. Dar mărimea celei din urmă trebue să rămână aceeaşi pentru anumite temperaturi. Aceasta însă poate să aibă loc numai când cantitatea de hidrogen nou introdusă se combină cu oxigenul şi ca urmare, numărătorul se micşorează, iar numitorul se măreşte. O astfel de combinare trebue să dureze până ce va fi atinsă iarăşi mărimea numerică de dinainte pentru K. In mod practic, aceasta înseamnă că dorind în aceste condiţiuni să utilizăm la maximum oxigenul, noi putem să atingem acest scop mărind concentraţia de hidrogen. Pe de altă parte, pentru utilizarea la maximum a hidrogenului, trebue introdus în sistem un exces de oxigen.

La acelaşi rezultat utilizarea cât mai deplină a uneia dintre substanţele care se află în reacţie se poate ajunge şi printr'o altă cale şi anume micşorând în mod artificial concentraţia unuia din produsele reacţiei. Dacă noi ne-am fi pus problema, de exemplu, de a obţine o cât mai completă descompunere a apei cu formare de oxigen liber, aceasta s'ar fi putut realiza, închizând sistemul respectiv, într'un vas de platină sau de paladiu. Deoarece la temperaturi mari hidrogenul trece uşor prin aceste metale, concentraţia lui în vasul de reacţie s'ar micşora mereu. Dar ţinând seama de stabilitatea mărimii K pentru temperatura dată, micşorarea concentraţiei de hidrogen ar trebui să fie urmată, în mod inevitabil, de o nouă disociere a apei şi de o aglomerare de oxigen în vasul de reacţie.

Exerciţii : Să se scrie expresiile pentru constantele de echilibru ale următoarelor reacţii reversibile :
1. formarea anhidridei azotoase din bioxid de azot $2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$;
2. formarea bioxidului de azot din oxidul de azot şi oxigen



$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2 ;$$

3. dubla descompunere :



$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + KCl.$$

Până acum, noi am examinat sistemele de echilibru în condiţiuni exterioare neschimbate. Formularea generală a influenţei schimbării condiţiunilor exterioare o dă **principiul lui Le Chatelier** (anul 1887), care poate fi exprimat astfel ; *dacă asupra unui sistem care se găseşte în echilibru, se exercită o influenţă*

exterioară, echilibrul se schimbă în direcția indicată prin această influență și va dura până când contraacțiunea crescândă în sistem va deveni egală cu influența exterioară. Principiul lui Le Chatelier este deosebit de larg și cuprinde atât fizica cât și chimia. Chiar de aceea formularea lui este într'o oarecare măsură vagă. Mai jos noi vom examina acest principiu în aplicația lui cu privire la condițiunile exterioare cele mai importante pentru chimie — la temperatură și la presiune.

10. Formularea generală a principiului lui Le Chatelier poate fi ilustrată prin următorul sistem mecanic : Să ne imaginăm un arc fixat pe un suport. Lăsat în libertate, un asemenea sistem se găsește evident în echilibru. Dacă se aplică o anumită forță exterioară pentru strângerea sau întinderea arcului, echilibrul sistemului se deplasează în direcția indicată respectiv prin această influență exterioară și arcul se va strânge sau întinde. Totuși în aceast mod apar forțele de elasticitate ale arcului și pe măsura deformării arcului ele cresc mereu, adică în sistem se acumulează o rezistență. In sfârșit, vine momentul când această rezistență egalează influența exterioară : se stabilește o nouă stare de echilibru, care corespunde cu un arc strâns sau întins, adică avem o stare schimbată față de starea inițială, în direcția indicată de influența exterioară.

Ecuația $2\,H_2+O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O+137$ kcal arată combinația hidrogenului cu oxigenul care este însoțită de o degajare de căldură, și că descompunerea apei în elemente absoarbe această căldură. Cu cât introducem mai multă căldură din afară cu atât acest fapt favorizează descompunerea apei, adică o reacție care este endotermică. Din contră, îndepărtarea căldurii din sistem pe calea răcirii lui va îngreuna descompunerea apei și prin aceasta va favoriza o mai deplină combinare a hidrogenului cu oxigenul, adică o reacție exotermică.

Dacă sistemul examinat este în echilibru pentru o anumită temperatură și începem să-l încălzim, echilibrul se schimbă respectiv în direcția formării concentrațiilor mai mari de hidrogen și oxigen, liber. Dar, după legea acțiunii maselor, se accelerează în același timp și reacția combinării lor, care se produce cu degajare de căldură, adică sistemul începe el însuși să degaje o cantitate de căldură mereu crescândă în unitatea de timp. Este evident, că echilibrul se va restabili atunci când concentrațiile hidrogenului cât și ale oxigenului liber vor crește până într'atât, încât cantitatea de căldură degajată prin reacția lor să devină egală cu căldura comunicată în aceeași durată de timp din afară. In general urmează că, *la încălzirea sistemului de echilibru, echilibrul se deplasează în direcția reacțiilor endotermice, la răcire în direcția celor exotermice.*

Exerciții : In ce direcție se vor deplasa următoarele reacții reversibile la creșterea temperaturii de echilibru :

1. $3O_2 + 69$ kcal $\rightleftarrows 2O_3$.
2. $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 46$ kcal.
3. $N_2 + O_2 + 43$ kcal $\rightleftarrows 2\,NO$.

Pentru sistemul în stare gazoasă $2\,H_2+O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$, avem în membrul stâng al egalității 3 molecule, iar în partea dreaptă 2 molecule. Aplicând legea lui Avogadro, găsim că dacă toți vaporii s'ar găsi într'o stare de disociere în hidrogen și oxigen, sistemul ar trebui să ocupe 3 volume și dacă, invers, disocierea în hidrogen și oxigen nu s'ar produce deloc, 2 volume. Numărul

volumelor de ocupat de fapt de către sistem trebue să fie într'o anumită măsură transitoriu, depinzând de situaţia echilibrului şi anume: deplasarea celui din urmă în direcţia formării vaporilor de apă duce la micşorarea volumului, iar deplasarea în direcţia descompunerii lui la mărirea volumului.

In acord cu principiul lui Le Chatelier, la schimbarea presiunii exterioare exercitate asupra sistemului gazos trebue să se petreacă o schimbare corespunzătoare a volumului lui. La mărirea presiunii, volumul se va micşora, la micşorarea presiunii, el se va mări. Să presupunem că mărim presiunea asupra sistemului. Echilibrul se deplasează în direcţia formării vaporilor, adică concentraţia lui relativă creşte. Dar, după legea acţiunii maselor, se accelerează în mod respectiv şi descompunerea vaporilor de apă în elemente, iar ca urmare, sistemul însuşi provoacă mărirea presiunii. Este evident că starea nouă de echilibru se va stabili la o astfel de concentraţie relativă a vaporilor de apă, încât presiunea creată de sistemul însuşi va deveni egală cu cea exercitată asupra lui din afară.

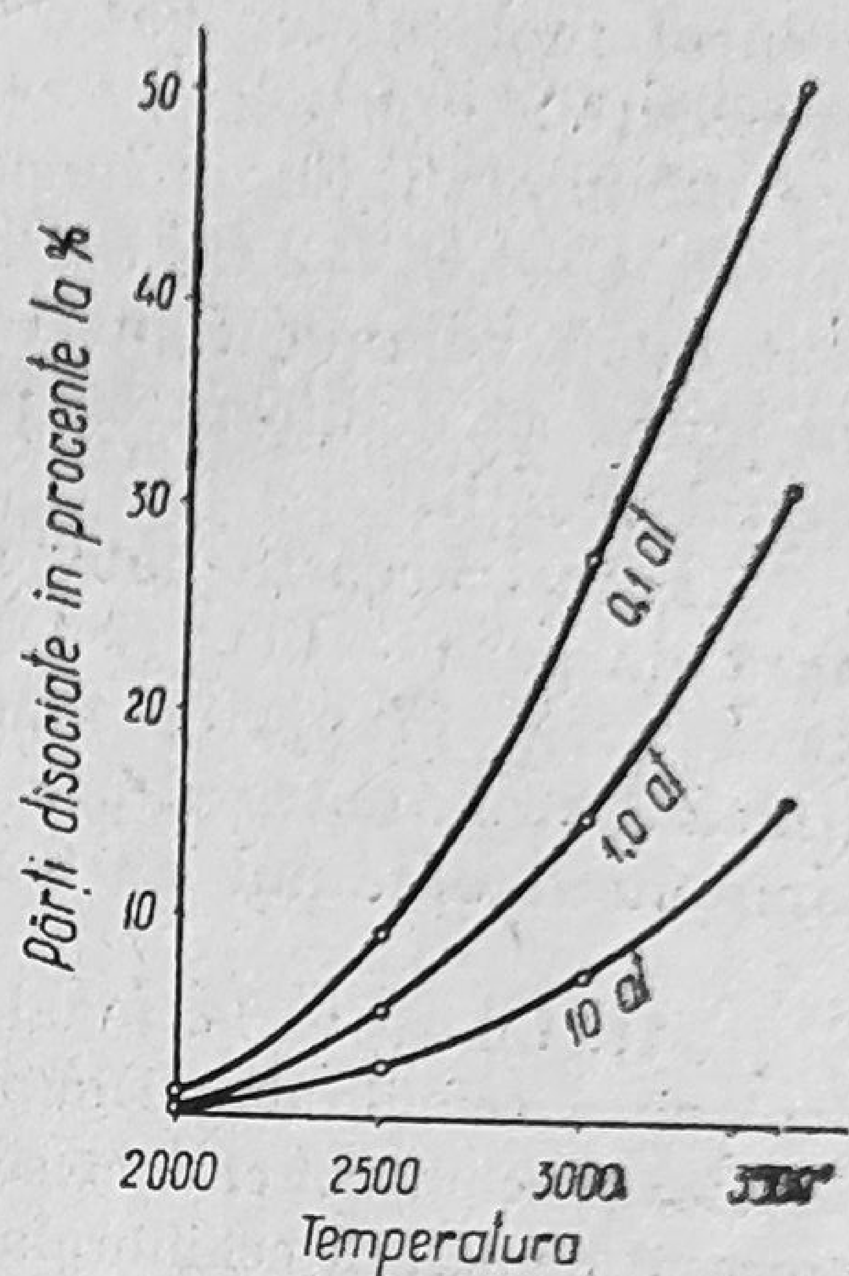


Fig. 92. — Echilibrul disociaţiei termice a apei.

Astfel la mărirea presiunii exterioare ce acţionează asupra sistemului $2H_2+O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, echilibrul se va deplasa în direcţia formării apei, iar la micşorarea presiunii în direcţia unei mai mari disocieri. In fig. 92, este arătat echilibrul de *disociere* (adică al descompunerii reversibile) al apei în hidrogen şi oxigen, la diferite temperaturi şi presiuni. Comparând disocierea pentru o temperatură dată, se poate constata influenţa măririi sau a micşorării presiunii.

Ca şi în cazul disocierii apei, examinat mai sus, presiunea exterioară va influenţa şi starea echilibrului tuturor celorlalte reacţii reversibile dintre gaze, ce au loc cu schimbare de volum. Această schimbare este condiţionată de numărul diferit de molecule, aflat în membrul din dreapta cât şi din stânga ecuaţiei reacţiei.

De aici reiese formularea principiului lui Le Chatelier, referitor la influenţa presiunii asupra *echilibrului reacţiilor reversibile* ale gazelor: la mărirea presiunii, echilibrul se deplasează în direcţia formării unui număr mai mic de molecule, iar la micşorarea presiunii în direcţia formării unui număr mai mare de molecule. Este evident că atunci când numărul total al moleculelor aflat atât în părţile din dreapta cât şi din stânga ecuaţiei reacţiei, este egal, schimbarea presiunii nu va influenţa echilibrul reacţiei.

Exerciţii: A se indica cum se va manifesta schimbarea presiunii asupra stării de echilibru a reacţiilor reversibile indicate în exerciţiul anterior.

Deoarece volumele ocupate de substanţele solide cât şi lichide se schimbă de obiceiu numai în foarte mică măsură, în procesul reacţiei, pentru sisteme

asemănătoare (aşa denumit sisteme „condensate") schimbarea presiunii nu are aproape nicio influenţă asupra deplasării echilibrului. In cazuri mixte, când în echilibru s'ar găsi combinaţii de diferite stări de agregare, pentru a înregistra influenţa presiunii asupra echilibrului, are o valoare practică numai numărul moleculelor gazoase, pentru o substanţă dată, aflat în condiţiunile experienţei.

Exemplu: Ce influenţă va avea mărirea presiunii asupra echilibrului reacţiei $C+CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$? Dacă am fi socotit toate moleculele, atunci am fi avut două volume în partea stângă şi tot atâtea în partea dreaptă. De aici am putea să deducem că presiunea nu are nicio influenţă asupra echilibrului acestei reacţii.

Totuşi această concluzie nu este justă, deoarece în ecuaţia reacţiei, în afară de gaze —CO_2 şi CO— intră şi substanţa solidă — carbonul liber. De aceea avem în partea stângă un volum şi în partea dreaptă două. De aici urmează că la mărirea presiunii echilibrul se va deplasa în spre direcţia descompunerii oxidului de carbon (CO) în carbon şi gaz carbonic (CO_2).

11. Cu cât variază mai mult temperatura (sau presiunea), cu atât va fi mai mare deplasarea echilibrului. Dimpotrivă, la schimbarea temperaturii cu o mărime extrem de mică şi echilibrul chimic se va deplasa cu o mărime respectivă, infim de mică. Astfel, procesul deplasării echilibrului ni se prezintă ca fiind neîntrerupt. Totuşi această continuitate este numai aparentă. Ea este determinată de faptul că însăşi cea mai mică modificare chimică observată de noi este legată de transformarea a miliarde de molecule. Este evident că nu poate să se producă o deplasare a echilibrului mai mică decât o poate da transformarea chimică a unei molecule, fiecare altă deplasare trebuind să corespundă unui număr întreg de molecule. Prin urmare, în realitate, deplasarea echilibrului se produce în salturi, dar atât de mici încât, pentru noi, un şir de astfel de salturi se contopeşte într'un proces continuu.

Dacă echilibrul unei oarecare reacţii reversibile este foarte mult deplasat într'o parte, atunci ea ni se prezintă nouă în condiţiunile date, *nereversibilă*, adică mergând numai într'o direcţie. O astfel de situaţie ni se prezintă, de exemplu, la temperaturi joase pentru reacţiile combinării hidrogenului cu oxigenul, când ni se pare că nu mai rămân molecule libere de hidrogen şi oxigen. In realitate, ele totuşi mai există într'un număr infim, şi anume pentru o unitate de timp, ele se formează în aceeaşi proporţie în care ele se combină pentru a ne da apa.

Astfel, în realitate, aceste reacţii, cât şi alte reacţii reversibile în tot intervalul de temperatură, rămân la starea în care substanţele experimentate pot în genere să existe. In mod practic, noi observăm această reversibilitate, numai într'un anumit interval mai restrâns, de exemplu pentru reacţia formării apei (la presiunea obişnuită) între 2000° şi 4000°. Astfel la o examinare mult mai largă, marea majoritate a proceselor chimice se prezintă ca reacţii reversibile, dar deseori au un echilibru atât de deplasat într'o parte, încât în mod practic nici nu observăm reversibilitatea lor, până când nu am schimba adecvat condiţiunile exterioare. Tocmai această multitudine a reacţiilor reversibile determină marea importanţă pentru chimie a studierii echilibrelor şi a legilor deplasărilor.

§ 4. **Apa**. Apele naturale sunt întotdeauna, fie impure, fie cu adausuri. Unele din aceste impurități se găsesc sub formă de suspensii, altele disolvate. De cea mai mare parte a celor dintâi apa poate fi eliberată prin sedimentare, sau mai repede cu ajutorul filtrării prin straturi groase de nisip etc. In laborator se întrebuințează pentru acest scop hârtie de filtru (neîncleiată). De substanțele disolvate, apa se separă prin distilare. O apă astfel purificată, se numește *distilată*.

1. Schema de purificare a apelor naturale, care se întrebuințează în mod obișnuit pentru alimentarea orașelor, este arătată în figura 93. Precum se vede din figură, prima operație de purificare este adăugarea în apă a unei cantități mici de alaun, care separă un precipitat voluminos de hidrat de aluminiu; acesta antrenează diferite parti-

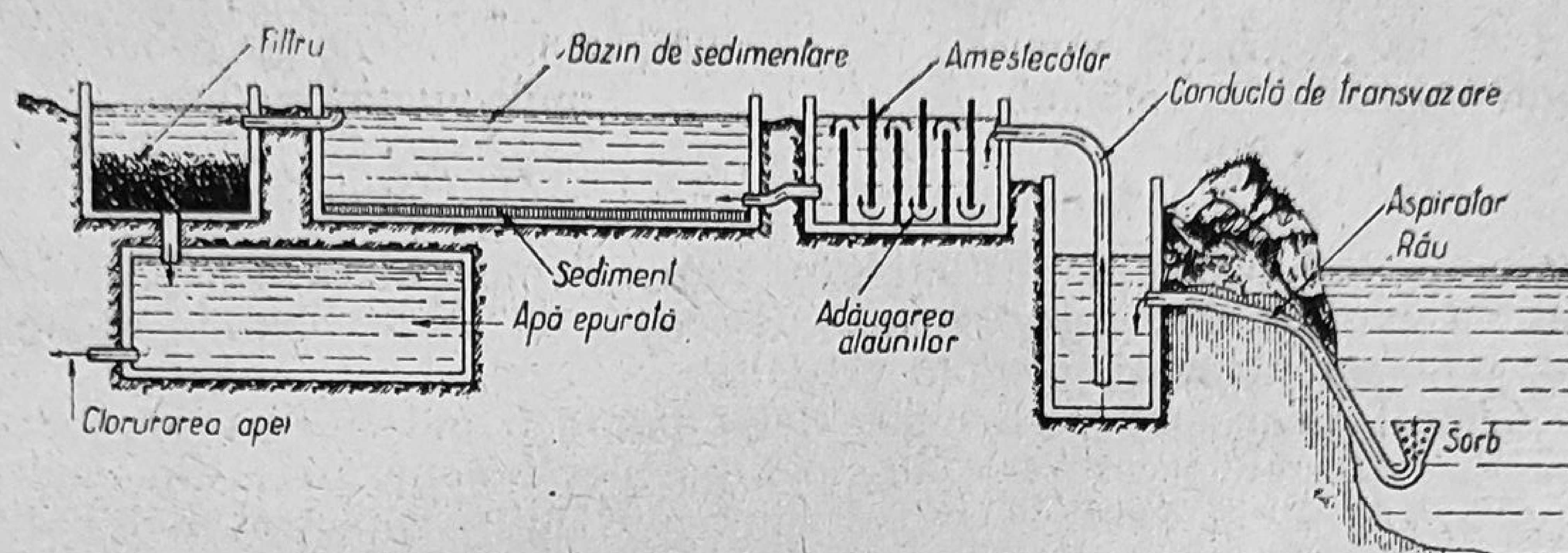


Fig. 93. — Schema purificării apei pentru conducte.

cule suspendate în apă și prin aceasta contribue la precipitarea lor ulterioară în bacuri de sedimentare. Apa sedimentată se filtrează printr'un strat gros de nisip, apoi se sterilizează prin clorurare și numai după aceea intră în rețeaua de conducte.

2. Apa purificată prin distilare este liberă numai de impuritățile nevolatile. De cele volatile, ea poate fi eliberată, adăugând înainte de distilare diferite substanțe chimice, care reacționează cu aceste impurități și care dau combinații nevolatile. Totuși și atunci, primele părți ale apei care distilă, conțin disolvate gaze din atmosferă. In acele rare cazuri în care prezența acestor din urmă este dăunătoare, primele cantități de apă se aruncă.

Ca și la distilarea în vase de sticlă, tot astfel și la păstrarea îndelungată în aceste vase, apa distilată se impurifică cu substanțe alcaline, ce trec în ea din sticlă. In cele mai multe din întrebuințările ei (în particular la prepararea medicamentelor), aceste substanțe alcaline disolvate nu dăunează, deoarece conținutul lor este infim de mic. Numai la anumite experiențe științifice din cele mai precise, se cere apă și mai curată. In aceste cazuri, apa distilată se obține și se păstrează în vase de cuarț, cositor sau argint.

Apa constă, în greutate, din 11,11% hidrogen și 88,89% oxigen. La formarea ei din elemente, un volum de oxigen se combină cu două volume de hidrogen. Este evident că în aceeași proporție sunt și volumele de gaze care se obțin la descompunerea apei în elemente.

După cum se vede din fig. 94, ambii atomi de hidrogen din molecula de apă sunt situați într'o parte, iar atomul de oxigen într'alta. Ca urmare a acestui fapt, cât și a însemnatei polarități a legăturilor O—H (0,33), molecula se caracterizează în întregime printr'o însemnată polaritate (lungimea dipolului 0,39 Å).

Rezultatele determinării greutății moleculare a vaporilor arată că formula lor este H_2O. Dimpotrivă, în stare lichidă apa este *asociată*, adică în

serie cu moleculele simple conţine şi formaţii mai complicate care corespund formulei generale $(H_2O)n$. Asemenea agregate moleculare apar tot timpul şi se descompun mereu, ceea ce poate fi exprimat prin schema următoare :



$$xH_2O \rightleftarrows (H_2O)x$$

3. La determinarea densităţii vaporilor de apă, la temperatura de fierbere a apei, se obţine, pentru greutatea moleculară, valoarea 18,64. Această mărime corespunde

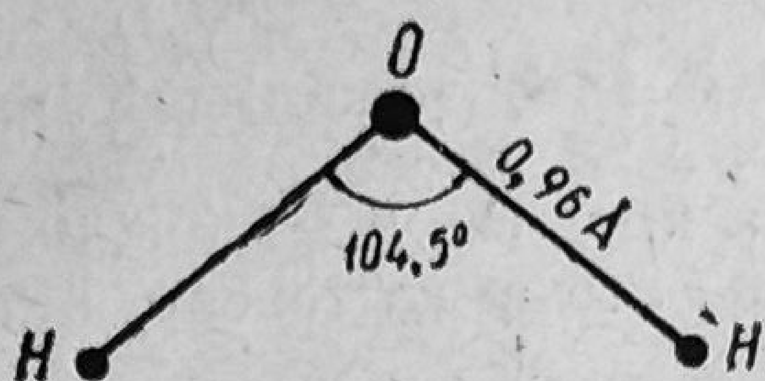


Fig. — 94. Aşezarea nucleelor atomice în molecula de apă.

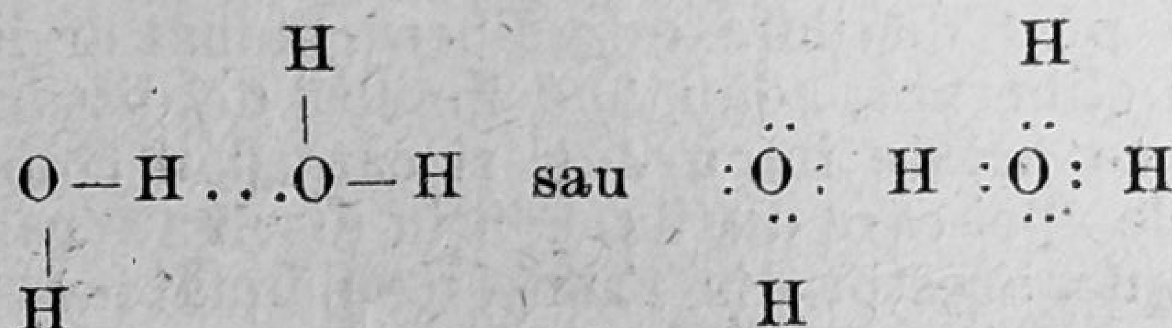


Fig. 95. — Schema asocierii moleculelor polare.

prezenţei în vapori, în condiţiunile examinate, a numai aproximativ 3,5% molecule duble. Este deosebit de caracteristică pentru apa disolvată în multe lichide organice, starea ei sub forma unor asemenea molecule $(H_2O)_2$.

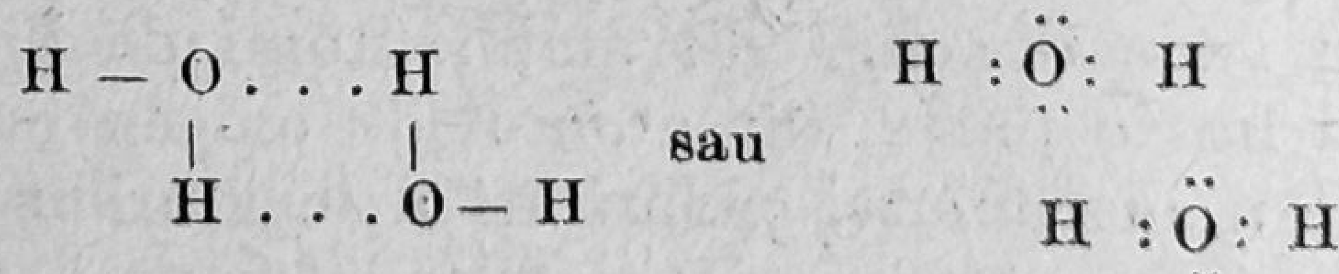
4. In general, cauza asocierii moleculelor poate fi polaritatea lor mare. Cum se vede din fig. 95, moleculele care posedă un dipol permanent, pot, din cauza atracţiei reciproce a polilor de semn opus, să se combine câte doi şi câte trei, etc. Totuşi, forţele de atracţie care acţionează în acest timp, nu sunt mari şi, în cazul apei, o asemenea asociere dipolică joacă un rol secundar.

5. O importanţă fundamentală pentru asocierea moleculelor de apă o are formarea aşa numitelor *legături de hidrogen*. Cele din urmă apar în acest caz, din cauza apropierii ionului de hidrogen dintr'o moleculă de apă cu oxigenul unei alte molecule după schema :



Cum însă în acest caz, legătura iniţială a ionului de hidrogen cu oxigenul „propriu" nu se pierde, ci acesta devine legat simultan cu doi atomi de oxigen şi prin aceasta leagă ambele molecule de apă între ele, tot astfel, pe baza formării legăturilor de hidrogen, se pot strânge împreună trei, patru şi mai multe molecule de apă.

Soliditatea acestei legături a hidrogenului este mult mai mică decât a obişnuitelor legături de valenţă (energia ei este circa 5 kcal la un atom-gram). De aceea moleculele care s'au asociat pot să se desfacă din nou, apoi să se asocieze din nou în oricare alte combinaţii, etc. De aceea, apa lichidă, în acelaşi timp cu moleculele simple de H_2O, conţine întotdeauna şi agregate moleculare mai complicate $(H_2O)_x$, unde x este egal cu 2, 3, 4, etc. Cele mai stabile din ele sunt moleculele duble $(H_2O)_2$, la formarea cărora poate să se producă, după cum se vede, datorită apariţiei simultane a două legături ale hidrogenului :



O condiţie necesară pentru apariţia acestor legături ale hidrogenului este polaritatea suficientă a legăturilor E — H în moleculele iniţiale. Deoarece acestor condiţii îi corespund, cel mult legăturile F — H, O — H şi N — H, printre combinaţiile ce conţin

aceste legături se întâlnesc de obiceiu substanțe pentru care este caracteristică asocierea cu formarea de legături de hidrogen. Trebue notat că acestea pot să apară și între molecule diferite (de exemplu între molecula de apă și de alcool).

Apa lichidă este, în strat subțire, incoloră, în strat gros are o culoare albastru-verzuie. Spre deosebire de aproape toate celelalte substanțe a căror densitate crește tot timpul pe măsura răcirii, apa are o densitate maximă la $+4^0$ (fig. 96).

Apa curată nu conduce aproape deloc curentul electric. Ea se caracterizează prin căldura ei specifică, care este mai mare decât la toate substanțele lichide și solide, adică pentru încălzirea apei trebue cheltuită mai multă căldură decât pentru încălzirea cu un același număr de grade, a unei cantități egale de lichid sau solid oarecare. Dimpotrivă, la răcirea cu câteva grade, ea dă mai multă căldură decât o cantitate egală dintr'o substanță solidă sau lichidă oarecare.

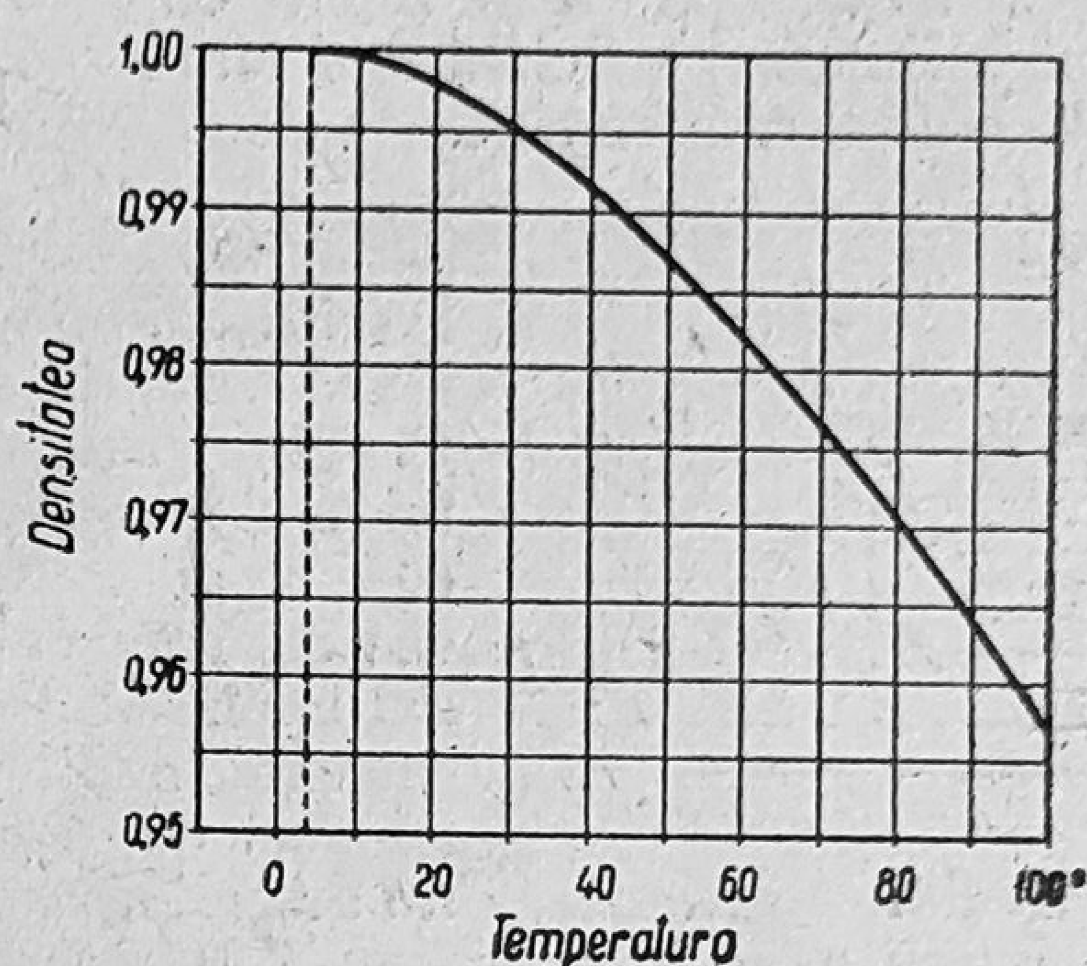


Fig. 96. — Schimbarea densității apei în raport cu temperatura.

6. Anomalia densității apei este determinată probabil de gradul diferit de asociere a moleculelor ei la diferite temperaturi. Se presupune că la 0^0 apa constă în cea mai mare parte din $(H_2O)_3$, la încălzirea ei însă până la $+ 4^0$, moleculele triple trec în $(H_2O)_2$, ceea ce este însoțit de o mărire a greutății specifice. La o încălzire ulterioară, moleculele simple încep să predomine tot mai mult și greutatea specifică descrește treptat. Pentru molecula de apă simplă, neasociată — H_2O — s'a propus denumirea ,,hidrol''. Prin urmare, se încearcă a se explica anomalia densității prin greutatea specifică cea mai mare a ,,dihidrolului'', ceea ce poate să fie rezultatul prezenței simultane în ea a două legături de hidrogen. O altă explicație verosimilă a anomaliei densității apei se reduce la admiterea existenței în ea, la temperaturi joase, a unor cristale extrem de mici de ghiață. Se presupune că la 0^0 apa conține 0,6% de astfel de cristale; cu mărirea temperaturii, cantitatea lor se micșorează foarte repede.

7. Ca și densitatea, căldura specifică a apei prezintă anomalii la schimbarea temperaturii. Contrariu creșterii consecutive a căldurii specifice, observate de obiceiu la corpurile lichide și solide, pentru apă ea scade la început și numai după aceea începe să crească din nou (fig. 97).

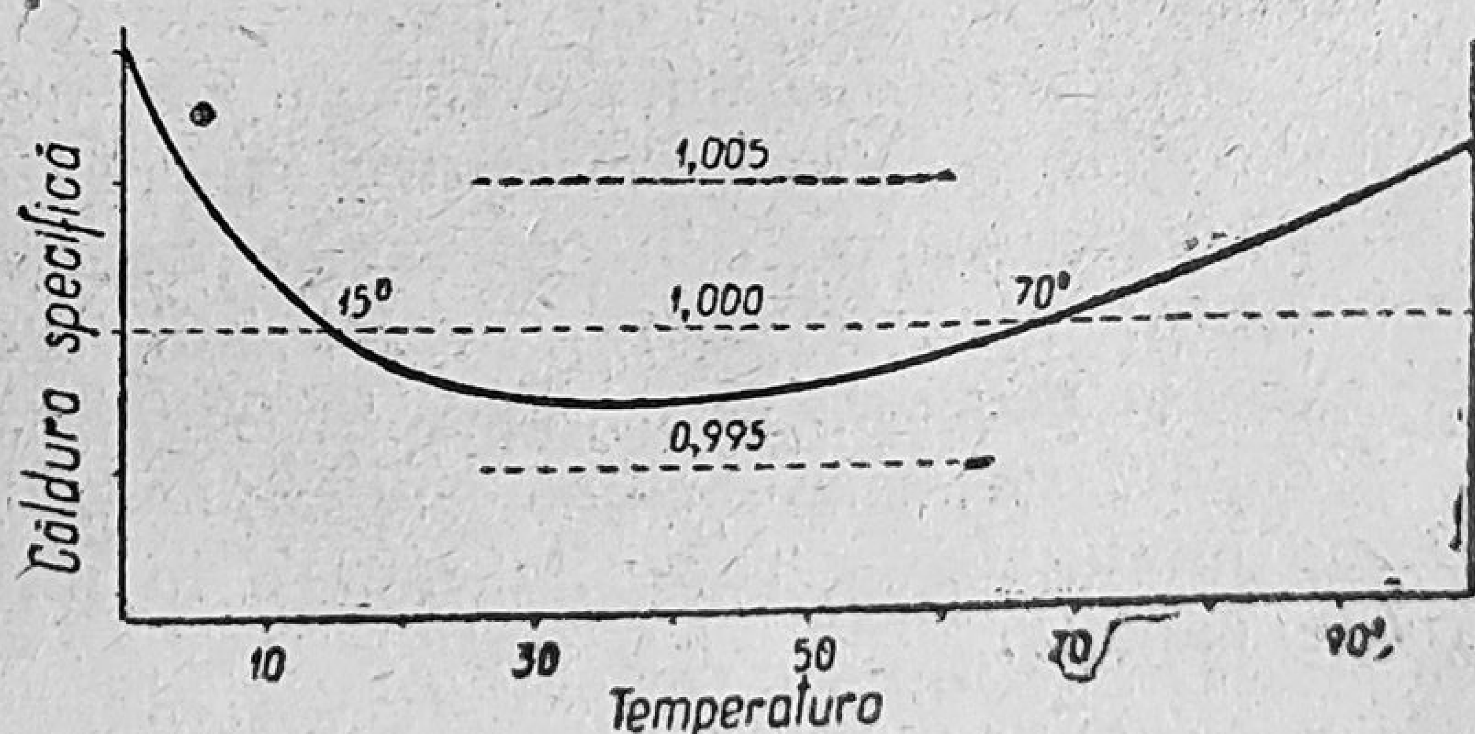


Fig. 97. — Schimbarea căldurii specifice a apei în funcție de temperatură.

8. Deoarece moleculele de apă se atrag foarte mult reciproc, suprafața ei se caracterizează printr'o mare tensiune superficială. Explicația tensiunii se arată în fig. 98.

Molecula *A*, situată în interiorul lichidului, se găsește sub acțiunea atracției particulelor învecinate, în mod egal din toate părțile. Dimpotrivă, molecula *B*, care se găsește la suprafață, suportă această atracție numai dintr'o parte și prin aceasta este atrasă înăuntrul lichidului. De aceea toată suprafața se găsește într'o oarecare stare de tensiune. Sub acțiunea tensiunii superficiale, cantități mici de apă tind să ia o formă sferică, corespunzătoare unei valori minime de volum, pentru cantitatea de substanță dată. Apropierea de forma sferică este cu atât mai mare, cu cât se manifestă mai slab forța gravității, adică cu cât este mai mică greutatea picăturii. In acest fel, forma unei picături de apă foarte mici este apropiată de o sferă perfectă. Picăturile substanțelor cu o tensiune superficială mai mare decât a apei, de exemplu mercurul, sunt și mai apropiate de forma sferică.

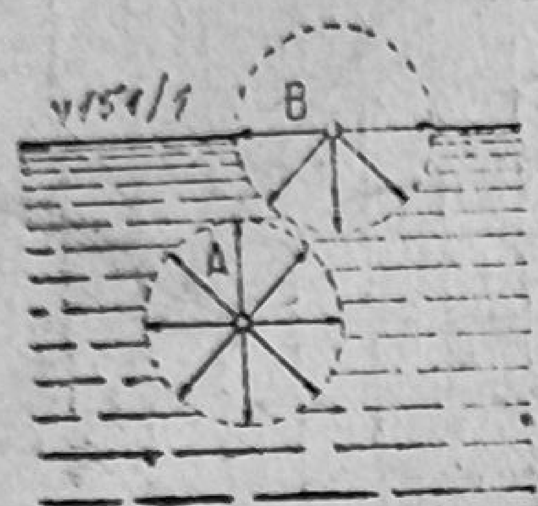


Fig. 98. — Schema formării tensiunii superficiale.

9. La atingerea lichidului cu o oarecare substanță solidă și insolubilă, de exemplu cu sticla, se pot întâmpla două cazuri. Dacă atracția moleculelor de lichid față de moleculele de substanță solidă este mai puternică decât atracția moleculelor de lichid între ele, *meniscul* (adică suprafața de contact cu aerul) lichidului care se găsește într'un tub de sticlă va fi concav (*A*, fig. 99), în caz contrar va fi convex (*B*). Primul are loc, de exemplu, în cazul apei, cel de al doilea în cazul mercurului. De obiceiu se spune că apa „udă" sticla, iar mercurul nu „udă" sticla. Dacă s'ar acoperi cu parafină suprafața interioară a tubului de sticlă, apa nu ar mai uda-o și forma meniscului ar deveni convexă.

La temperaturi joase, apa se evaporă relativ încet, dar la încălzire tensiunea vaporilor crește rapid.

Tensiunea vaporilor de apă (în mm coloana de mercur)

Temperatura (⁰C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	75	100
Tensiunea de vapori	4,6	6,5	9,2	12,8	17,5	23,8	31,8	42,2	55,3	71,9	92,1	289,1	760,0

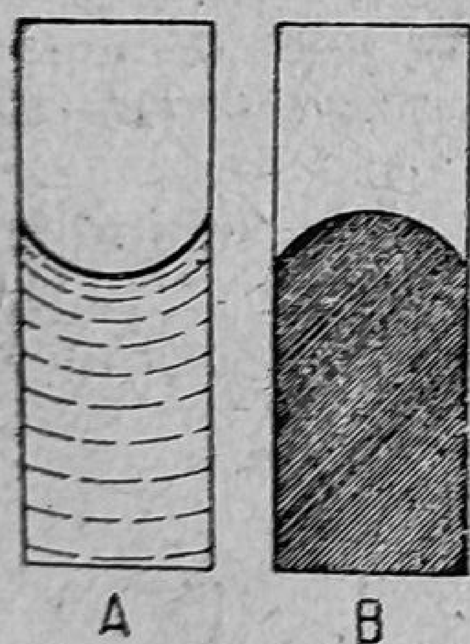


Fig. 99. — Forma meniscurilor.

Dacă într'un spațiu închis oarecare, deasupra apei lichide, se găsește aer, atunci presiunea parțială a vaporilor de apă în acest spațiu corespunde cifrelor din tabela de mai sus. Acest aer va fi saturat cu vapori de apă. Aerul nu va putea include o cantitate mai mare de vapori pentru o temperatură dată. De obiceiu aerul conține dela 1/3 până la 2/3 din cantitatea maximă posibilă de vapori de apă.

La răcirea unui astfel de aer, *nesaturat* cu vapori de apă, se atinge consecutiv starea de saturație, după care vaporii în exces se degajă sub formă de ceață, sau la răcire bruscă sub formă de ploaie. Dacă tot procesul se produce la temperaturi mai joase, se capătă respectiv brumă sau zăpadă. In fig. 100 se arată câteva din acele forme minunate pe care le capătă în procesul lor de formare diferiții fulgi de zăpadă.

Când tensiunea vaporilor unui lichid oarecare devine egală cu presiunea exterioară, lichidul intră în fierbere. De aceea pentru apă, la presiunea atmosferică de 760 mm, temperatura de fierbere este de 100⁰. Este evident că la o coborîre a presiunii, ea se va micșora, iar la o urcare a presiunii, se va

urca. Câteva date pentru presiuni obişnuite şi înalte sunt date în tabela de mai jos.

Presiunea atmosferică (mm)	730	740	750	760	770	780
Temperatura de fierbere a apei (°C) .	98,9	99,3	99,6	100,0	100,4	100,7
Presiunea (at)	2	4	6	8	10	20
Temperatura de fierbere a apei (°C) .	120	143	158	170	179	211

10. Dacă eliberăm apa de gazele disolvate în ea, şi apoi o încălzim treptat, ferind-o de sguduiri, poate fi atinsă o temperatură cu mult peste 100°, fără ca să înceapă

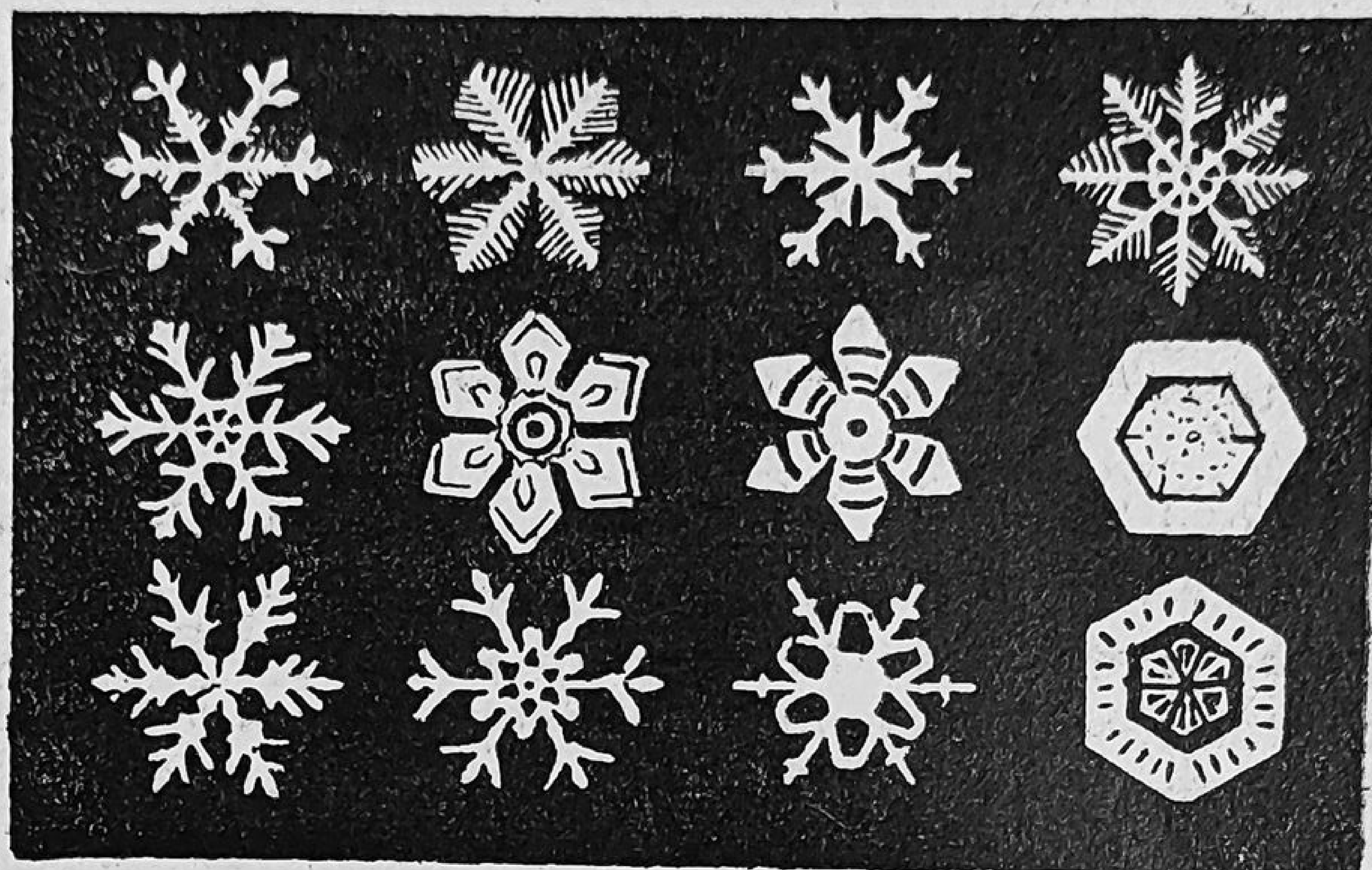


Fig. 100 — Forma fulgilor de zăpadă.

fierberea. La agitarea unei astfel de ape supraîncălzite, ea intră dintro dată într'o fierbere violentă. La fierberea diverselor lichide, deseori se întâmplă să avem de a face cu fenomenul supraîncălzirii, dar într'un grad mai puţin pronunţat. Lichidele fierb în acest caz în „salturi''. Pentru înlăturarea supraîncălzirii cât şi a fenomenelor legate de aceasta, se introduc câteodată în lichid tuburi de sticlă subţiri („capilare''), deoarece aerul ce-l reţin aceste tuburi favorizează o fierbere regulată.

11. La trecerea substanţelor din starea lichidă în cea gazoasă este necesar să se cheltuiască un travaliu pentru învingerea atracţiei reciproce a moleculelor. Mărimea acestui travaliu, exprimat în unităţi de energie calorifică, se numeşte *căldura de evaporare* a substanţei date. Cea din urmă depinde de temperatura la care se produce evaporarea şi anume se micşorează pe măsura creşterii temperaturii, iar la temperatura critică (pentru apă + 374°) ea devine egală cu zero. Pentru apă la 100° avem :

$$\{H_2O\} + 9{,}7 \text{ kcal} = (H_2O).$$

Invers, la trecerea vaporilor în stare lichidă, se degajă aceeaşi cantitate de căldură. In lipsa supraîncălzirii, apa lichidă nu poate fi încălzită, la presiunea atmosferică, la peste 100°, deoarece tot excesul de căldură introdus se cheltuieşte pentru evaporare. Este interesant de notat că din toate lichidele cunoscute, apa se caracterizează prin cea mai mare căldură de evaporare.

La răcirea apei, pela 00°, ea trece în stare solidă — ghiaţă. Greutatea specifică a gheţei este de 0,92, adică ea este mai uşoară decât apa. Această circumstanţă are o importanţă enormă pentru viaţa în natură, deoarece graţie ei, ghiaţa ce se formează în ape nu se duce la fund, ci rămâne la suprafaţă şi fereşte straturile mai adânci de apă de o răcire ulterioară. Dacă ghiaţa ar fi fost mai grea decât apa, toate apele din regiunile temperate şi reci s'ar fi prezentat sub forma de mase de ghiaţă, care s'ar fi topit în timpul verii numai

la suprafață. Asemănător densității apei în stare lichidă, proprietățile ei prezintă și în acest caz unele anomalii (adică deviază dela regula generală), deoarece la majoritatea covârșitoare a substanțelor, densitatea lor în stare solidă este mai mare decât în cea lichidă.

12. Dacă se răcește o apă foarte curată, ferind-o cu grijă de sguduiri, este posibil de a o suprarăci, adică de a atinge temperaturi mai joase decât zero, fără formare de ghiață, totuși o astfel de apă suprarăcită nu este stabilă ; prin introducerea în ea a unui mic cristal de ghiață sau chiar la o ușoară scuturare, ea se întărește imediat. In mod practic s'a putut atinge o temperatură de suprarăcire a apei de — 72⁰.

13. In condițiuni obișnuite, starea apei lichide este stabilă. Dimpotrivă, apa suprarăcită sau supraîncălzită, este într'o stare netastabilă („semistabilă"). Cea din urmă este caracterizată prin aceea că prin ea însăși este mai mult sau mai puțin stabilă, dar această stabilitate se distruge foarte ușor sub influența diferitelor acțiuni. Dacă ne imaginăm un con trunchiat foarte aproape de vârf, atunci starea stabilă a substanței ar corespunde unui astfel de trunchiu de con, așezat pe baza mare, iar starea nestabilă ar corespunde așezării sale pe baza mică aflată destul de aproape de vârful conului.

Asemănător apei și ghiața poate să se evapore. De exemplu, este bine cunoscut că rufele ude se usucă chiar și pe geruri mari. S'a stabilit de asemenea că în perioada de iarnă se evaporă până la 30⁰/₀ din totalitatea zăpezilor căzute. Totuși procesul evaporării gheții are loc mult mai încet decât cel al apei, deoarece tensiunea vaporilor de ghiață, la temperaturi joase, este foarte mică.

Tensiunea vaporilor de ghiață (în mm coloană de mercur)

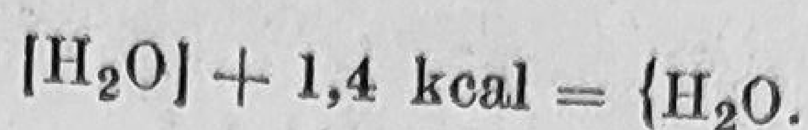
Temperatura (⁰C) . . .	−50	−30	−20	−10	−8	−6	−4	−2	0
Tensiunea vaporilor . .	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

După cum se vede din tabela de mai sus, la 0⁰, tensiunea vaporilor de ghiață atinge 4,6 mm, adică devine egală cu tensiunea vaporilor apei lichide la aceeași temperatură. De aceea, temperatura de topire se poate determina ca o temperatură la care tensiunile vaporilor substanței în stare solidă și lichidă devin egale.

Evaporarea gheții nu prezintă deloc o excepție. O anumită tensiune a vaporilor (de obiceiu infimă și care nu este supusă unei măsurători directe) o posedă oricare corp solid. In unele cazuri, această tensiune este atât de mare încât devine ușor vizibilă. Drept exemplu poate să servească chiar și naftalina, care se întrebuințează pentru ferirea îmbrăcămintei de molii.

Deoarece în sistemul de echilibru apă $\rightleftarrows$ ghiață, volumul gheții este mai mare decât volumul aceleiași cantități de apă, putem să ne așteptăm ca la mărirea tensiunii echilibrul să se deplaseze spre stânga conform principiului lui Le Chatelier. Aceasta înseamnă, în mod practic, că în cazul presiunilor înalte, ghiața s'ar topi nu la zero grade, ci la anumite temperaturi mai joase. Intr'adevăr, experiența arată că fiecare atmosferă de presiune în plus coboară temperatura de topire a gheții aproximativ cu 0,01⁰. In acest fel, deplasarea punctului de topire este foarte neînsemnată, ceea ce se datorează faptului că volumul gheții este numai cu puțin mai mare decât volumul aceleiași cantități de apă.

14. Ca și în cazul evaporării, la topirea gheții temperatura nu se urcă mai sus de 0°, deoarece tot prisosul de căldură comunicat din afară, se cheltuiește pentru topire (căldura de topire) :



$$[H_2O] + 1{,}4 \text{ kcal} = \{H_2O.$$

Reciproc, la înghețarea apei se degajă aceeași cantitate de căldură.

15. Din cele expuse decurge că la topirea gheții (sau a zăpezii), fără o absorpție de căldură din exterior, trebue să aibă loc o scădere de temperatură. De justețea acestei concluzii ne putem convinge prin faptul că stropind o cantitate mică de zăpadă cu alcool, se produce topirea rapidă a zăpezii, însoțită de o mare răcire a lichidului. Deoarece la amestecarea apei lichide cu alcool are loc o încălzire vizibilă a amestecului, răcirea care se observă la topirea zăpezii se datorește tocmai topirii ei.

Pe baza datelor de mai sus, referitoare la evaporarea apei și a gheții cât și a topirii celei din urmă, se poate construi o diagramă a stării apei. Pe axa absciselor se notează de obiceiu temperatura, pe axa ordonatelor se notează tensiunea. Diagrama schematică (adică fără vreo scară anumită) a stării apei, este dată în fig. 101. Curba *A...C* de pe această diagramă corespunde tensiunii vaporilor de apă lichidă, *A...B* corespunde tensiunii vaporilor de ghiață, *A...D* corespunde dependenței temperaturii de topire a gheții față de tensiune.

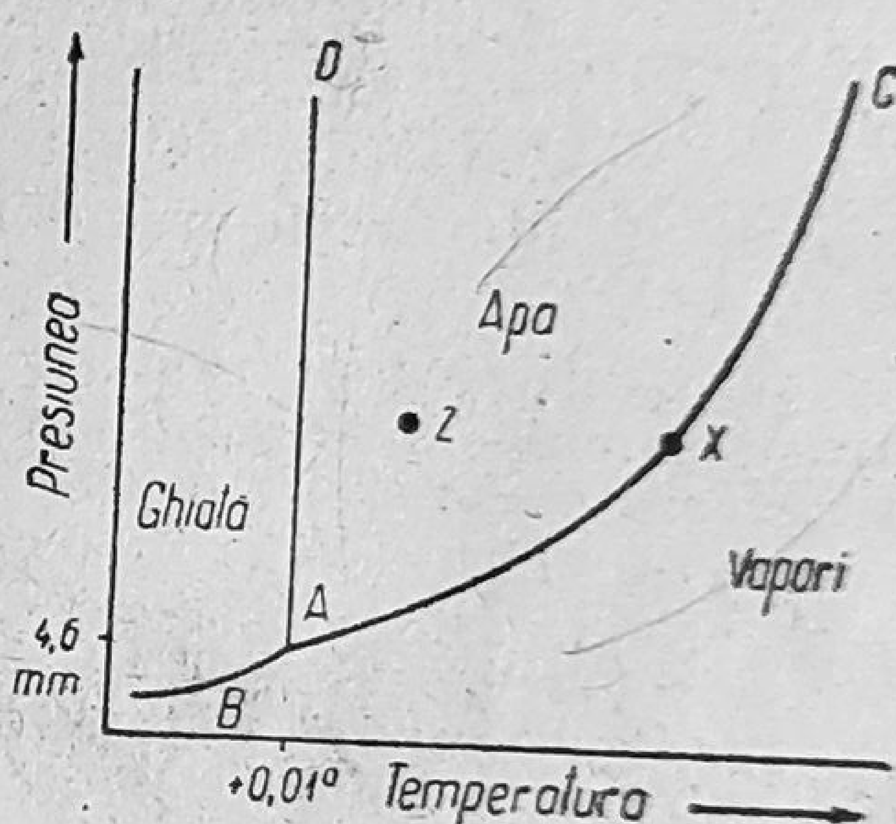


Fig. 101. — Diagrama stării apei.

După cum s'a indicat mai sus (§ 3), în chimie un sistem se numește o parte de spațiu umplut cu o substanță. Sistemul poate să fie *omogen* sau *eterogen*. In primul caz tot sistemul reprezintă un agregat unic după compoziție și structura sa intimă, o aglomerare de molecule egale sau diferite, dar complet amestecate între ele. Un astfel de sistem omogen va fi, de exemplu, apa lichidă, soluția apoasă de zahăr sau de sare, un amestec de gaze, o oarecare substanță solidă omogenă și altele. Dimpotrivă, un sistem eterogen conține, în același timp, agregate moleculare, diferite din punct de vedere al compoziției sau al structurii intime, despărțite unul de altul prin suprafețe de separație. La cele eterogene se referă de exemplu sistemele compuse din două lichide, care nu se amestecă, apă și ghiață, amestecuri din două sau mai multe substanțe solide cât și altele.

Diferitele părți componente ale unui sistem eterogen, despărțite unele de celelalte, poartă denumirea de *faze*. Faza se numește astfel o parte omogenă dintr'un sistem eterogen. De exemplu, sistemul care consistă din două lichide nemiscibile va fi bifazic, amestecul câtorva substanțe solide consistă din atâtea faze, câte substanțe conține, etc. Este evident că fiecare sistem omogen este în același timp și monofazic.

Dacă ne întoarcem acum la diagrama fig. 101, vom vedea că toată suprafața ei este împărțită în trei părți, fiecare din ele corespunde domeniului de stabilitate a uneia din stările de agregare ale apei, adică a uneia din fazele sistemului trifazic, ghiața — apa — vapori de apă. Liniile care despart aceste

domenii corespund condițiunilor de temperatură și tensiune în care se găsesc două faze în starea stabilă.

Linia AC .... echilibrul apa ⇄ vapori
„ AD .... „ ghiața ⇄ apa
„ AB .... „ ghiața ⇄ vapori.

Toate cele trei linii se întâlnesc în punctul A. La temperatura de (+0,01°) și tensiunea (4,6 mm) ce le corespund, toate cele trei faze se vor găsi, prin urmare, pe cât posibil într'un echilibru stabil. De aceea, acest punct se numește punct triplu.

Situația punctului triplu, pe diagrama stării unei substanțe oarecare, determină pentru ea caracterul tipic al schimbării stării ei de agregare la condițiunile obișnuite de presiune. Dacă acest punct este situat mai jos de 760 mm, prin încălzirea succesivă a substanței solide ea devine mai întâi lichidă și numai după aceea trece în *stare de gaz* (vapori). Dimpotrivă, dacă punctul triplu se găsește mai sus de 760 mm, atunci substanța examinată trece din starea solidă direct în cea gazoasă, adică la încălzire sublimează. Din cele expuse urmează că pentru căpătarea substanței sublimate, în stare lichidă, ea trebue deci încălzită și încă sub presiune destul de ridicată.

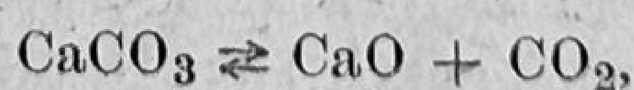
Diagrama stării poate fi construită pentru orice substanță (și pentru orice amestec de substanțe). Ea este foarte comodă, deoarece permite de a stabili dintr'o dată în ce condiții va fi stabilă o fază dată ori echilibrul de faze. Asemenea diagrame găsesc de aceea o largă întrebuințare practică în diferite domenii ale industriei chimice și metalurgice.

16. Cantitatea de căldură care trebue cheltuită pentru sublimarea substanței poartă denumirea de *energie de sublimare*. Ca și căldurile de topire și de evaporare, energia de sublimare poate să fie pentru diferite substanțe foarte diferită. De exemplu pentru iod avem :

$$[J_2] + 15 \text{ kcal} = (J_2).$$

17. După cum se vede din fig. 101, pentru punctul z al unei faze (apă lichidă), putem, până la o anumită limită, să variem atât temperatura cât și tensiunea vaporilor (presiunea), fără să distrugem stabilitatea acestei faze. Precum se spune de obiceiu în aceste cazuri, sistemul pentru punctul z posedă *două grade de libertate*. In punctul j, de exemplu, care corespunde echilibrului stabil a două faze (a apei lichide și a vaporilor) putem, fără să distrugem acest echilibru, să schimbăm liber chiar numai o singură condiție : *sau* temperatura, *sau* tensiunea vaporilor (presiunea). Unei anumite schimbări a uneia din condițiile exterioare, îi corespunde în acest caz, o schimbare absolut determinată (care este dată prin caracterul curbei AB) a unei alte condițiuni exterioare, prin urmare, sistemul posedă numai un grad de libertate. In sfârșit, în punctul A nu schimbăm *nici* temperatura, *nici* presiunea — gradul de libertate respectiv acestui punct fiind egal cu zero.

18. Pentru generalizarea celor expuse, trebue să mai introducem o noțiune, aceea de ; *numărul componenților*. Numărul componenților este cel mai mic număr de substanțe din sistem, necesare pentru exprimarea compoziției chimice a fiecărei faze. Pentru apă, numărul componenților este egal cu unitatea, deoarece compoziția fiecărei faze se exprimă prin una și aceeași formulă — H_2O. In cazuri mai complicate, de exemplu pentru sistemul de echilibru



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2,$$

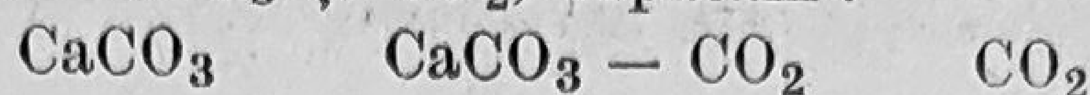
numărul componenților va fi egal cu doi, deoarece luând oricare dintre substanțele ce intră în echilibru, putem, cu ajutorul lor, să exprimăm compoziția fiecărei faze (în cazul dat sunt două faze solide — $CaCO_3$ și CaO — și una gazoasă — CO_2).

Luând de exemplu componenţii CaO şi CO_2, vom obţine pentru compoziţia fazelor :



$$CaO + CO_2 \qquad CaO \qquad CO_2$$

Luând componenţii $CaCO_3$ şi CO_2, căpătăm :



$$CaCO_3 \qquad CaCO_3 - CO_2 \qquad CO_2$$

In fine, luând componenţii $CaCO_3$ şi CaO, căpătăm :



$$CaCO_3 \qquad CaO \qquad CaCO_3 - CaO.$$

In general, în cazul proceselor chimice de echilibru, numărul componenţilor este cu o unitate mai mic decât numărul substanţelor ce intră în ecuaţia reacţiei.

19. In anul 1878 a fost formulată de Gibbs aşa numita *regulă a fazelor*, legând între ele numărul fazelor, gradele de libertate şi numărul componenţilor unui oarecare sistem în echilibru. Dacă (după cum de obiceiu aceasta are loc în chimie) condiţiile exterioare care influenţează echilibrul sunt numai temperatura şi presiunea, această regulă se enunţă în felul următor : numărul gradelor de libertate, plus numărul fazelor, sunt egale cu numărul componenţilor plus doi. Sau prescurtat :

$$L + F = N + 2.$$

Folosindu-ne de regula fazelor, putem numai cu două caracteristice oarecare ale sistemului (numărul fazelor, al gradelor de libertate şi al componenţilor), să stabilim imediat pe a treia. De exemplu, determinând numărul gradelor de libertate, după numărul fazelor şi al componenţilor, avem (fig. 101) :

Pentru punctul z . . . $L + 1 = 1 + 2 \quad L = 2$
" " j . . . $L + 2 = 1 + 2 \quad L = 1$
" " A . . . $L + 3 = 1 + 2 \quad L = 0$

Intr'un fel asemănător, găsim că sistemul în echilibru $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$, are numai un grad de libertate ($L + 3 = 2 + 2$). Sistemele cu numărul de grade de libertate egale cu zero se numesc nevariabile, $L = 1$ monovariabile, cu $L = 2$ divariabile etc. In mod practic, regula fazelor este folosită mai ales pentru determinarea numărului fazelor sistemului studiat, după numărul de componenţi cunoscuţi şi după numărul de grade de libertate în practică.

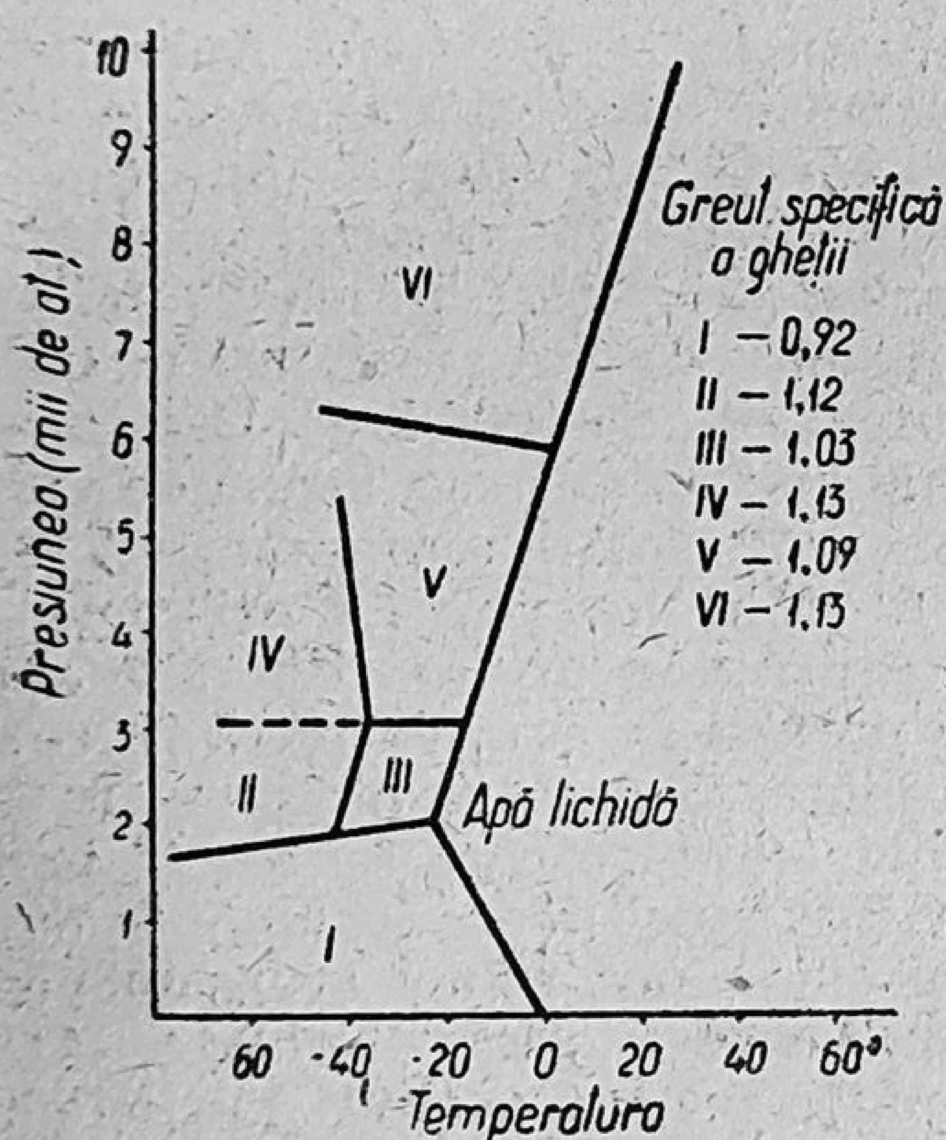


Fig. 102. — Diagrama stării apei la presiuni înalte.

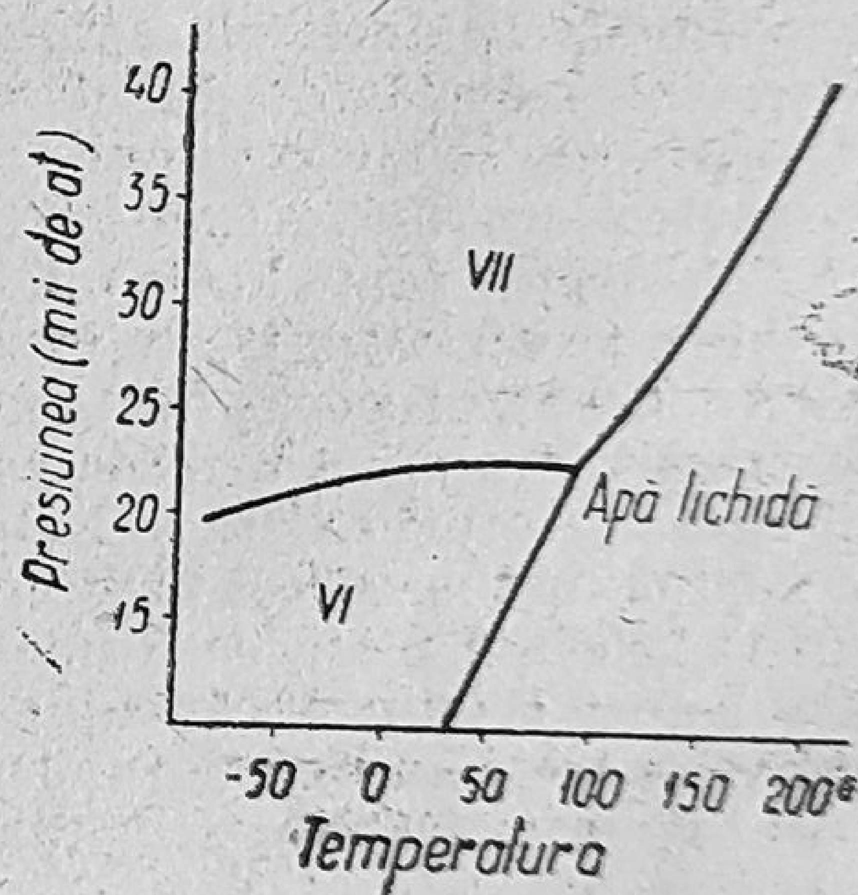


Fig. 103. — Diagrama stării apei la presiuni foarte ridicate.

20. In afară de ghiaţa obişnuită, care este mai uşoară decât apa, putem obţine la presiuni înalte încă cinci feluri de ghiaţă. In fig. 102 este arătată o diagramă a stării apei la presiuni înalte. Cu cifre romane sunt notate domeniile de stabilitate ale diferitelor feluri de ghiaţă. Sunt de asemenea indicate greutăţile specifice ale acestor feluri de ghiaţă, care sunt în toate cazurile, în afară de ghiaţa obişnuită I, mai mari decât unitatea.

21. Nu de mult s'a clarificat că numărul diferitelor feluri de ghiaţă nu se limitează la cele notate în fig. 102. In urma studierii diagramei stării apei la presiuni şi mai

ridicate, s'a stabilit în mod experimental că există de asemenea o ghiață *VII*. Domeniul stabilității acesteia se vede în fig. 103. Punctul triplu în sistemul ghiața *VI* — ghiața *VII* — apa lichidă, se găsește la $+ 82^0$ și la presiunea de 22 000 at. Existența gheții *VII* a fost urmărită până la presiunea de 39 000 at, când ea se topește la $+ 192^0$. Greutatea specifică a acestei gheți este aproape de 1,5.

Din punct de vedere chimic, apa este o substanță deosebit de activă. Ea se combină cu mulți oxizi ai metalelor și metaloizilor, reacționează cu metalele cele mai active și intră într'un șir de diferite alte reacții, care vor fi examinate în capitolele respective ale cursului.

§ 5. **Rolul apei în natură.** In faza inițială a pământului, când temperatura dela suprafața sa atingea câteva mii de grade, a început să se formeze apa din hidrogen și oxigen. Istoria ulterioară a întregei scoarțe solide pământești, este în modul cel mai strâns legată de apă. Minereurile care apăreau într'o masă lichidă și topită, includeau parțial apa în compoziția lor chimică; și întărindu-se sub o presiune mare, rețineau vaporii de apă (pe lângă alte gaze), sub formă de soluție. Dacă încălzim, de exemplu, o bucată de granit la peste 1000^0, ea degajă gaze, al căror volum depășește cu mult volumul ei propriu, iar cea mai mare parte a volumului gazos degajat aparține vaporilor de apă.

La o răcire ulterioară a scoarței pământești, apa care a rămas nelegată a trecut în stare lichidă și a acoperit aproape 3/4 din întreaga suprafață a pământului (510 milioane km²). Mările calde care s'au format atunci au servit drept mediu pentru nașterea vieții; tocmai în aceste mări au apărut, după toate probabilitățile, în decursul lungilor epoci geologice și s'au desvoltat primele celule ale materiei vii.

Pe urmă, viața a trecut parțial pe uscat, totuși apa a rămas substanța de bază necesară întreținerii ei.

Cantitatea totală de apă pe pământ este evaluată la $2 \cdot 10^{18}$ tone. Aproape 3/5 din această cantitate este concentrată în mări și oceane. Din cele 2/5 rămase, o parte, relativ mică, revine apelor și ghețurilor de pe uscat, cât și vaporilor de apă din aer, iar o parte mai mare intră în compoziția substanțelor solide ale scoarței pământești.

Din apele dulci ale suprafeței pământului, partea principală (circa 23 milioane km³) revine maselor de ghiață ale continentelor, în primul rând A atarcticei și Groenlandei. Râurile și apele solului formează împreună numai cca 250 000 km³. Cam aceeași parte revine lacurilor. Atmosfera conține aproape 13 000 km³ de apă sub formă de vapori. Dacă s'ar însuma toate apele dulci ale pământului, atunci s'ar căpăta aproximativ 24 milioane km³, adică o cantitate care echivalează numai 2% din masa apelor oceanelor.

In decursul perioadelor geologice cunoscute, cantitatea de apă liberă a rămas aproximativ aceeași. Cu toate că actualmente au loc procese la care ea intră în combinații stabile, totuși există și procese inverse, care echilibrează această pierdere. In straturile adânci ale scoarței pământești, în urma reacțiilor chimice care au loc la temperaturi și presiuni mari, se formează așa numitele ape „juvenile", care ies apoi la suprafață sub formă de izvoare calde și reci. Și unele și altele se pot forma de asemenea pe socoteala apelor subterane obișnuite și conțin deseori săruri și gaze disolvate. Atunci ele sunt numite izvoare minerale și sunt folosite în parte pentru scopuri medicinale și industriale.

Căldura specifică mare a apei (care întrece aproximativ de 3300 de ori căldura specifică a unui volum egal de aer), determină influența climaterică a oceanelor. Puternicii curenți calzi și reci determină climatul părților de uscat pe lângă care trec. De exemplu, clima Europei este strâns legată de curentul oceanic cald Golfstrom, care începe lângă Ecuator, trece pe lângă malurile Floridei (America de Nord), apoi pe lângă Anglia și Norvegia și se pierde în Marea Polară de Nord. Sfârșitul lui cuprinde peninsula sovietică Kola. Grație acestuia, Murmansc este un port ce nu îngheață, în timp ce, de exemplu portul Leningradului, care este situat mult mai la Sud, iarna îngheață. Blândețea climatului Europei occidentale este determinată mai ales de influența Golfstromului, care în tot timpul anului poartă pe lângă malurile ei, mase mari de ape încălzite, care îndulcesc variațiile brusce de temperatură. In opoziție cu climatul „umed", climatul „continental" al țărilor îndepărtate de ocean se caracterizează prin schimbări brusce

de temperatură, în diferite anotimpuri. In urma aceleiași cauze — a marei călduri specifice a apei — diferența de temperatură între zi și noapte este foarte bruscă pentru țările cu climă continentală și devine aproape imperceptibilă pe insulele oceanului.

Disolvând gazele din atmosferă și ducându-le prin curenți la distanțe mari, oceanul odată cu vânturile are rolul de regulator al compoziției atmosferei. In această direcție, rolul lui este deosebit de important, în ce privește gazul carbonic.

Ca rezultat al evaporării, cantități enorme de apă trec permanent în atmosferă. S'a calculat că pe tot globul pământesc se evaporă în fiecare an 380 000 km³ de apă. Vaporii de apă conținuți în aer (împreună cu gazul carbonic), joacă un rol enorm în bilanțul termic al suprafeței pământului; acești vapori lasă să treacă pe pământ cea mai mare parte a razelor solare, dar rețin în mare măsură radiația pământului și favorizează astfel păstrarea căldurii pământești. La fel de importantă este capacitatea de absorpție a vaporilor de apă față de razele solare „aspre" cu lungimi de undă scurte. Dacă aceste raze nu ar fi fost reținute de vaporii de apă din aer, ele ar fi distrus în cel mai scurt timp toată viața de pe pământ.

Nimerind în straturile înalte și reci ale aerului, vaporii de apă se transformă în picături mici (cu diametrul 0,01 . . .0,1 mm), care formează norii. Deplasându-se împreună cu curenții din aer, aceștia duc apa departe de locul evaporării inițiale și o redau în sfârșit pământului sub formă de ploaie sau zăpadă. S'a calculat că precipitațiile atmosferice anuale corespund unui strat de apă de 74 cm, care ar acoperi întreaga suprafață a pământului. In special apele de ploaie dau posibilitatea desvoltării și întreținerii vieții aproape pe toată întinderea părții uscate a pământului. In anumite sectoare secetoase, rolul ploilor este preluat de apele râurilor care iau naștere din zăpezile și ghețarii din vârfurile munților. Folosind apele acestor râuri și aplicând irigația artificială, se pot fertiliza enorme suprafețe din pustiu, ceea ce se și face în U.R.S.S., de exemplu în pustiurile Asiei Mijlocii, care sunt transformate cu ajutorul irigației artificiale, în grădini fertile și câmpuri de bumbac. Pe de altă parte, izvoarele munților, cât și râurile tumultoase, pot fi folosite pentru obținerea unei cantități enorme de energie electrică. Astfel, forța potențială energetică a râurilor din U.R.S.S., depășește 200 milioane kW.

Apele de ploaie ce cad pe masivele muntoase, sunt parțial reținute în crăpăturile mari și mici ale acestora. In timpul iernii, apa îngheață, ghiața formată se dilată, forțează aceste crăpături, sparge rocele și, în decursul veacurilor transformă stâncile în mormane de sfărâmături. Aflându-se sub permanenta influență a apei, a aerului și a schimbărilor de temperatură, rocele se sfărâmă tot mai mult. Apele ploilor scot din ele toate părțile componente solubile și le transportă în râuri împreună cu particulele în suspensie, insolubile (în cea mai mare parte nisip și argile). Aici particulele în suspensie se sortează după greutatea specifică: mai aproape de locul măcinării rocelor se depune nisipul, mai departe în locurile unde râul are un curent mai lent, se așează argila. In decursul veacurilor, de-a-lungul albiei râului, sau format deci zăcăminte masive de nisip și argilă, în urma cărui fapt albia lui s'a ridicat și râul însuși se deplasează, croindu-și drum într'o nouă direcție. Peste albia veche, rămasă descoperită, se depune solul și se desvoltă vegetația.

Dacă în rocele măcinate există, în afară de nisip și argilă, anumiți alți componenți insolubili, aceștia din urmă sunt de asemenea sortați de apă după greutatea lor specifică. Astfel apar zăcămintele unor minereuri de preț, de exemplu, aurul; particulele lui cu greutate specifică relativ mare, se așează împreună cu grăunțele mari de nisip, destul de aproape de rocele măcinate și formează mine de aur, din care acesta se extrage.

Cele mai mici particule suspendate în apă (așa numitul nămol), conțin de multe ori substanțe necesare pentru alimentația plantelor. In aceste cazuri, o importanță deosebit de mare o au inundațiile râurilor de primăvară, deoarece în timpul lor o parte de nămol se așază pe solul câmpiilor învecinate și le mărește fertilitatea. Bine cunoscut în această privință este, de exemplu, rolul revărsării Nilului. Acest fapt determină în parte și vegetația bogată din câmpurile inundabile.

In drumul lor spre mare, apele râurilor absorb din aer cantități importante de gaz carbonic, care contribue (grație reacțiilor chimice) la disolvarea diferitelor specii de minereuri din locurile pe unde trece albia râului. De aceea, pe măsura apropierii râului de mare, crește conținutul substanțelor disolvate în apele lui. Totuși, acest conținut este foarte mic și nu depășește de obiceiu 0,05%. Cu tot conținutul relativ mic de săruri disolvate, râurile duc în fiecare an în ocean câteva miliarde de tone din acestea. S'a

calculat, de exemplu, că Volga varsă în fiecare an în marea Caspică, aproape 60 milioane tone de săruri disolvate.

Conținutul acestora este incomparabil mai însemnat în apa de mare decât în cea de râu. Pentru ocean, conținutul mediu este de 3,5%. In mări mai mult sau mai puțin închise, conținutul sărurilor variază în funcție de abundența apelor râurilor ce se varsă în ele și de paralela climaterică pe care sunt situate aceste mări. Astfel, conținutul de sare al mării Mediterane, atinge 3,9%, în timp ce conținutul de sare al mării Baltice formează în medie numai 0,5%. Marea Neagră conține 1,8% săruri disolvate.

Intre sărurile oceanului predomină mai ales clorurile și sulfații sodiului și magneziului. Compoziția elementară medie a apei de mare, în procente după greutate, se vede din datele de mai jos (Vinogradov, anul 1944 :

O	85,82	Mg	0,14	Br	0,007	F	0,0001	N	0,000010	Ba	0,000005
H	10,72	S	0,09	C	0,002	Si	0,00005	J	0,000005	Fe	0,000005
Cl	1,89	Ca	0,04	Sr	0,001	Rb	0,00002	P	0,000005	Cu	0,000002
Na	1,06	K	0,038	B	0,0005	Li	0,000015	Zn	0,000015	As	0,0000015

In afară de cele enumerate mai sus, oceanul conține și aproape toate celelalte elemente chimice, dar în cantități și mai mici. De exemplu, într'o tonă de apă de mare, sunt conținute 0,000004 g de aur. După cum se vede din tabelă, în apa oceanului sunt puține săruri de potasiu în comparație cu cele de sodiu. Acest lucru este determinat de faptul că primele sunt mult mai puternic reținute de sol. Această din urmă circumstanță este de o mare importanță pentru viața plantelor de pe suprafața solului, deoarece sărurile de potasiu le sunt mult mai necesare decât cele de sodiu. Părțile cele mai greu solubile ale apei de mare sedimentează permanent pe fundul oceanului. S'a calculat că în fiecare an sedimentează, în acest fel, aproape 2300 milioane tone de săruri, din care partea principală revine carbonatului de calciu. De aceea se formează zăcăminte masive de calcar și cretă, care reprezintă o aglomerație de rămășițe microscopice, cochiliile infusorilor de mare, care și-au clădit locuința din carbonatul de calciu disolvat în apă (fig. 104). Aceste zăcăminte se pot forma însă numai în părțile puțin adânci ale oceanului, deoarece la adâncimi mari, ca urmare a creșterii conținutului de gaz carbonic disolvat, $CaCO_3$ precipitat, se disolvă din nou. In locuri adânci, fundul oceanului este acoperit cu o specie de argilă roșie, care s'a format probabil din cenușa erupțiilor vulcanice, cât și a prafului cosmic care cade pe pământ din spațiul interstelar.

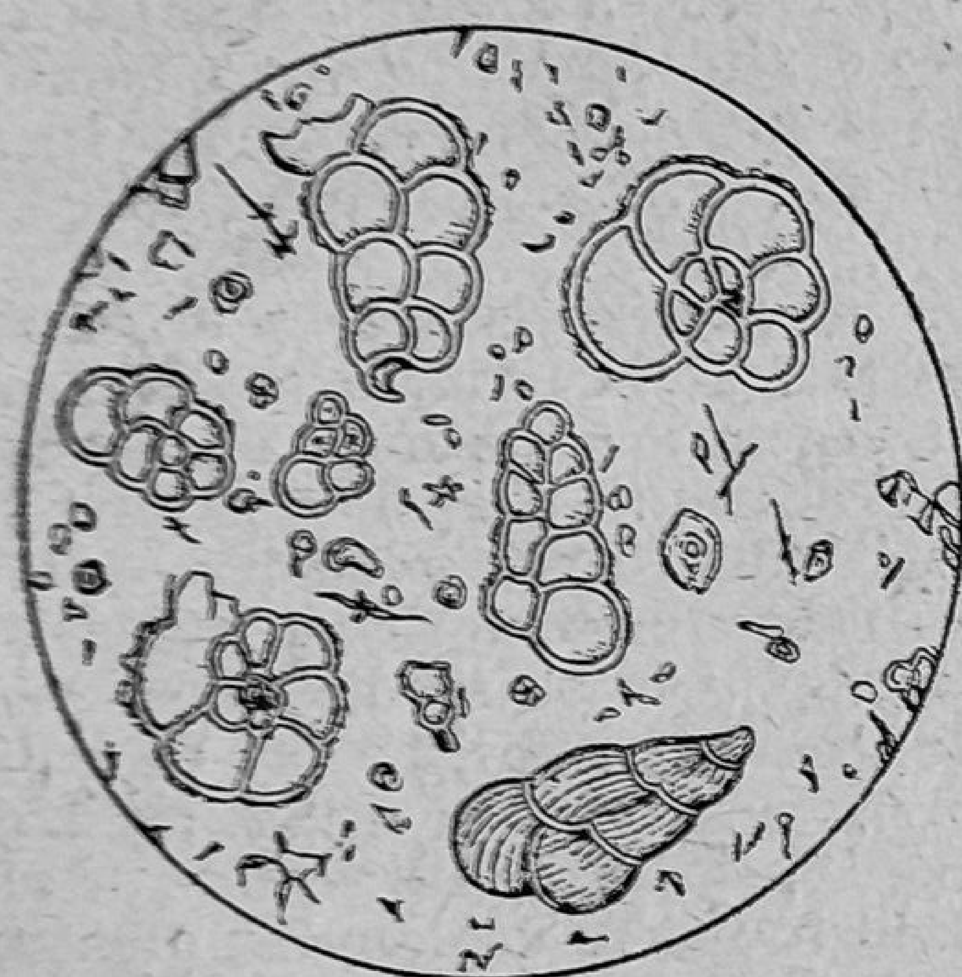


Fig. 104. — Creta sub microscop.

In urma cutremurelor și altor cataclisme geologice, mările și-au schimbat de multe ori configurația în decursul istoriei pământului. De exemplu, într'o epocă relativ nu atât de îndepărtată (din punct de vedere geologic), toată regiunea de Sud a părții europene a U.R.S.S., reprezenta o mare neîntreruptă, care a intrat apoi în hotarele ei de astăzi. Intr'un fel asemănător a fost pe timpuri acoperită și Siberia de Vest. Pe întinderea fundului mării care s'a ridicat, au rămas zăcăminte de calcar, cretă și altele și un șir de lacuri sărate, parțial uscate, parțial existente până în timpurile noastre (mările Caspică, Aral, lacurile Elton, Bascunciac și altele). Pe fundul secat al mării, s'au format în decursul veacurilor, strate de sol, care au acoperit mai mult sau mai puțin depunerile fostei mări. Procese ale uscării lacurilor sărate închise se petrec și în timpul nostru. Un exemplu deosebit de interesant îl prezintă golful Kara-Bogaz-Gol, din marea Caspică. Având în vedere suprafața enormă a acestui golf (18 000 km²), evaporarea apei din el, mai cu seamă în timpul verii, este colosală. In același timp, pătrunderea apei în acest golf se face numai printr'o strâmtoare îngustă și puțin adâncă, care îl leagă cu marea: apa de mare intră neîntrerupt în acest golf, vărsând în el

sărurile disolvate. In urma acestui proces, care decurge de mii de ani, conținutul în săruri al golfului Kara-Bogaz-Gol depășește cu mult conținutul mării Caspice însăși (până la 1,3%). Apa din Kara-Bogaz-Gol conține aproape 30% săruri disolvate și reprezintă o saramură atât de puternică, încât la scăderea temperaturii, ea elimină un sediment cristalin (în cea mai mare parte $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$), care se disolvă din nou când apa se încălzește.

Afară de Kara-Bogaz-Gol se mai găsesc în curs de secare și o serie de alte lacuri sărate ale Uniunii Sovietice, situate, în cea mai mare parte, în partea de Sud-Est a teritoriului european și în Vestul Siberiei. Compoziția sărurilor ce predomină în aceste lacuri este deseori foarte diferită. Astfel, însuși Kara-Bogaz-Gol se caracterizează, pe lângă cloruri, printr'un conținut mare de sulfați, însă anumite alte lacuri conțin carbonați, borați, săruri de magneziu, etc. Grație concentrației ridicate a sărurilor disolvate, astfel de lacuri aflate în curs de secare, constitue rezerve importante de materii prime pentru desvoltarea industriei chimice.

§ 6. **Apa Oxigenată**. In afară de apă, este cunoscută încă o combinație a hidrogenului cu oxigenul, apa oxigenată (H_2O_2). In natură ea apare ca produs secundar la oxidarea multor substanțe cu oxigenul din aer. Urme din această substanță se găsesc în permanență în precipitațiile atmosferice și în sucul anumitor plante. Apa oxigenată se formează de asemenea parțial în flacăra hidrogenului care arde, dar la răcirea produselor de ardere, ea se descompune.

1. In concentrații destul de mari (până la câteva procente), H_2O_2 poate fi obținută prin reacția hidrogenului cu oxigenul molecular în momentul degajării. Apa oxigenată se formează de asemenea, la încălzirea până la 2000° a oxigenului umed, la trecerea unui curent electric slab printr'un amestec detonant răcit până la temperatura aerului lichid și prin acțiunea razelor ultraviolete sau a ozonului asupra apei.

2. După teoria Bach-Engler (1897), oxidarea diferitelor substanțe cu oxigenul din aer decurge în două faze. Mai întâi se formează peroxidul, care reacționează apoi cu altă particulă din aceeași substanță capabilă de oxidare, cu formare de oxid normal. De exemplu, reacția oxidării zincului, din acest punct de vedere, decurge în felul următor :



$$1)\ Zn + O_2 = ZnO_2 \qquad 2)\ ZnO_2 + Zn = 2\,ZnO.$$

La reacția produsului intermediar cu apa poate să se formeze apă oxigenată liberă



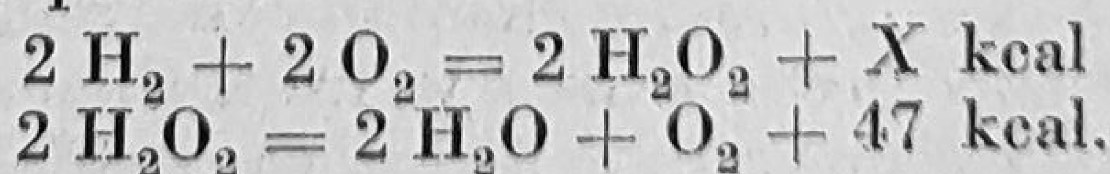
$$ZnO_2 + H_2O = ZnO + H_2O_2.$$

Amestecând un timp oarecare într'un borcan, puțin praf de zinc, cu o cantitate mică de apă și filtrând apoi lichidul, în filtrat se pot determina urme de apă oxigenată.

Stabilirea directă a căldurii de formare a apei oxigenate din elemente nu este posibilă, totuși ea poate fi aflată pe cale indirectă, folosindu-se **legea lui Hess** (anul 1840). Această lege arată că *efectul caloric total al unui șir de reacții chimice consecutive este egal cu efectul caloric al unui oarecare alt șir de reacții cu aceleași produse inițiale și finale.*

Aplicat pentru H_2O_2, calculul după legea lui Hess se poate efectua pornind dela două căi diferite de formare a apei.

1. Presupunem întâi că, la o combinare a hidrogenului cu oxigenul, se formează apă oxigenată care se descompune apoi în apă și oxigen. Atunci vom avea următoarele două procese :



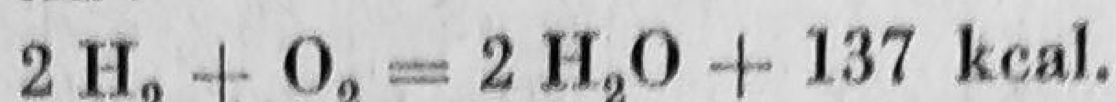
$$2\,H_2 + 2\,O_2 = 2\,H_2O_2 + X \text{ kcal}$$
$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 + 47 \text{ kcal.}$$

Efectul caloric al ultimei reacții se determină ușor în mod experimental. Adunând amândouă ecuațiile și reducând termenii egali, obținem :



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + (X + 47) \text{ kcal.}$$

2. Presupunem apoi că la combinaţia hidrogenului cu oxigenul se formează direct apa. Atunci avem:

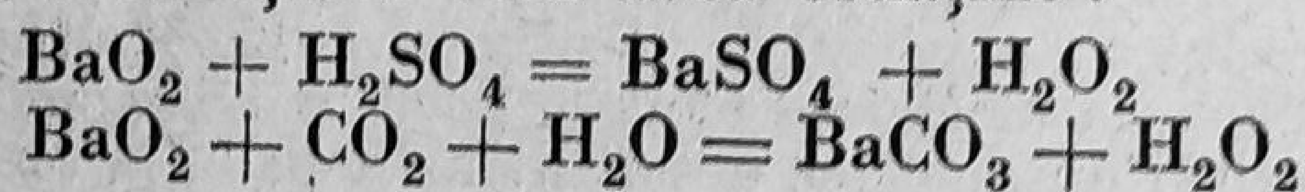


$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 137 \text{ kcal.}$$

Deoarece produsele iniţiale, ca şi cele finale sunt în ambele cazuri egale, după legea lui Hess, $X + 47 = 137$, de unde $X = 90$ kcal. Aceasta va fi chiar căldura de formare a apei oxigenate (două molecule-gram) din elemente. Legea lui Hess este foarte des folosită pentru calcularea unor călduri de formare pentru care o determinare experimentală este grea sau chiar absolut imposibilă.

3. Esenţa legii descoperite de chimistul Hess din Petersburg este uşor de înţeles în lumina următoarelor analogii mecanice. Travaliul total, care este efectuat de o greutate care coboară fără frecare, nu depinde de traiectoria acesteia, ci numai de diferenţa dintre înălţimea iniţială şi cea finală. De asemenea, efectul total caloric al unei reacţii chimice oarecare, se determină numai prin diferenţa dintre căldurile de formare (din elemente) a produselor aflate în reacţie: finale şi iniţiale. Dacă toate aceste mărimi sunt cunoscute, pentru calcularea efectului caloric al reacţiei este suficient de a scade din suma căldurilor de formare a substanţelor finale suma căldurilor de formare a produselor iniţiale.

Apa oxigenată se prepară în cele mai multe cazuri din peroxidul de bariu (BaO_2), prin acţiunea acidului sulfuric diluat sau a gazului carbonic asupra acestuia. Ca rezultat al reacţiilor vom avea ecuaţiile:



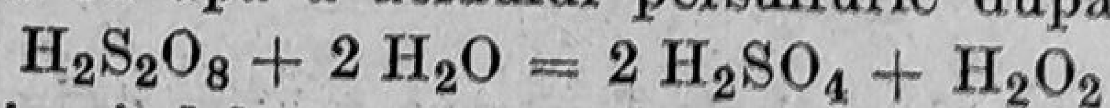
$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$$

Odată cu apa oxigenată se formează sărurile de bariu, care sunt în mod practic insolubile în apă şi de care lichidul poate fi separat prin filtrare. După prima ecuaţie de mai sus, H_2O_2 a fost prima oară obţinută de Thenard în anul 1818. Apa oxigenată se pune de obiceiu în consum sub formă de soluţie apoasă de 3% sau de 30%.

4. Odată cu descompunerea BaO_2 prin acizi, în tehnică se mai întrebuinţează şi următoarele metode de preparare a H_2O_2:

a) Reacţia hidrogenului cu oxigenul în momentul degajării;

b) Descompunerea cu apă a acidului persulfuric după ecuaţia:



$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + H_2O_2$$

5. Printr'o încălzire îndelungată a soluţiei apoase de 3%, la temperatura de 60°...70°, se poate aduce conţinutul apei oxigenate până la o concentraţie de 30%. Mai sus de 70°, apa oxigenată începe să se descompună, de aceea pentru obţinerea soluţiilor mai concentrate, eliminarea apei trebue făcută sub vid parţial. Astfel la 15 mm presiune (şi aproximativ la 30°C), mai întâi se elimină în cea mai mare parte apa şi când temperatura atinge 70°, în balonul de distilare rămâne o soluţie foarte concentrată de apă oxigenată, din care, la o puternică răcire, se separă cristale albe de H_2O_2.

Apa oxigenată pură reprezintă un lichid sirupos de cca 1,5 ori mai greu decât apa. In straturi subţiri, ea este incoloră, în straturi groase, ea are culoarea albastră deschisă. Apa oxigenată în stare solidă se prezintă sub formă de cristale albe, care se topesc la — 1°. La încălzire în condiţiunile obişnuite, ea se descompune, dar la o presiune foarte redusă poate fi distilată fără descompunere.

Apa oxigenată disolvă bine multe săruri. Cu apa (şi de asemenea cu alcool şi eter), ea se amestecă în orice proporţie. Soluţia ei diluată are un gust metalic neplăcut. Acţiunea soluţiilor ei concentrate asupra pielei provoacă arsuri; porţiunea atinsă se colorează în alb.

Formula structurală a apei oxigenate H — O — O — H arată că cei doi atomi ai oxigenului sunt direct legați între ei. Această legătură nu este solidă și determină instabilitatea întregii molecule. In realitate, H_2O_2 pură este capabilă să se descompună în apă și oxigen cu explozie. In soluții apoase diluate, apa oxigenată este mult mai stabilă, dar și aici ea se descompune repede în prezența leșiilor alcaline și a multor substanțe solide care accelerează în mod catalitic reacția de descompunere.

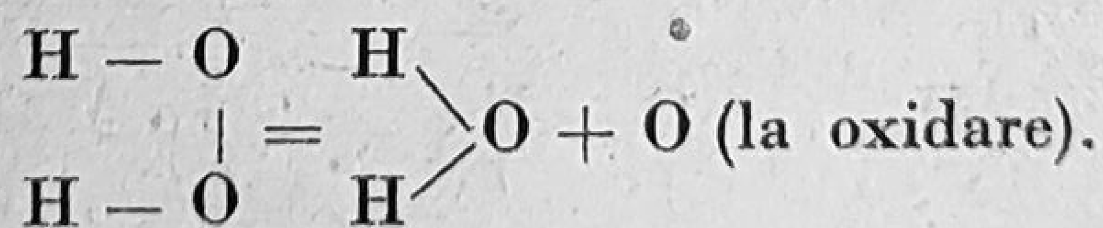
6. Structura spațială a moleculei de H_2O_2 este destul de complicată: legăturile O—H formează cu legătura O—O unghiuri de aproape 100°, două legături fiind pe o aceeași suprafață, iar a treia este situată aproape normal față de aceasta. Distanțele dintre nuclee sunt de: d_{OO} = 1,48 Å și d_{HO} = 1,01 Å. Molecula apei oxigenate este ceva mai polară decât molecula apei; lungimea dipolului ei este 0,44 Å.

7. Deoarece la păstrarea apei oxigenate în vase de sticlă reacția alcalină a sticlei favorizează descompunerea ei, suprafața interioară a unor astfel de vase se acoperă mai dinainte, de obiceiu, cu un strat de parafină. In mediu acid, apa oxigenată se descompune dimpotrivă mai încet. De aceea, deseori, soluția ei se „stabilizează" prin adăugarea unei mici cantități de H_2SO_4. Stabilizatori deosebit de buni, în acest caz, sunt anumite substanțe organice, de exemplu acidul uric. Descompunerea apei oxigenate se face (de asemenea) mai repede la încălzire și lumină, de aceea ea trebue păstrată într'un loc întunecos și răcoros.

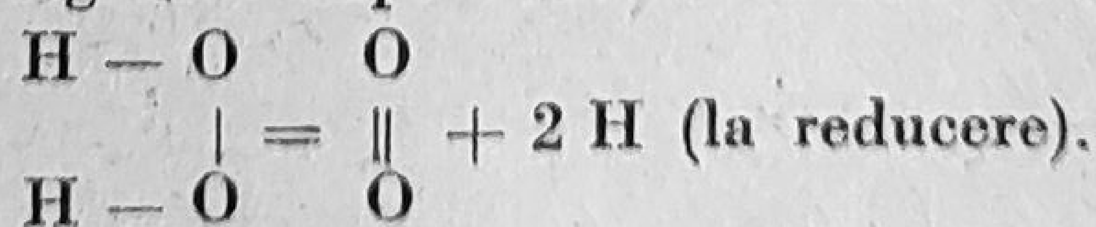
In prezența unor substanțe capabile să reacționeze cu oxigenul, descompunerea decurge și mai repede, din cauza oxigenului ce se degajă în timpul descompunerii H_2O_2. Prin faptul că această descompunere este însoțită de degajarea unei mari cantități de căldură, se vede că apa oxigenată este un *puternic oxidant*, adică cedează ușor (în comparație cu combinația mai stabilă, apa) atomul de oxigen pe care îl are în plus. Astfel la acțiunea asupra hârtiei, rumegușului și a altor substanțe susceptibile de a arde, a H_2O_2 pură ori chiar a unei soluții de 65%, acestea se aprind dela sine.

Pe proprietățile ei oxidante se bazează întrebuințarea practică a apei oxigenate: ea este folosită în cazurile când trebue oxidată superficial o substanță relativ ușoară alterabilă și care ar putea să fie atacată de produsele ce se formează prin descompunerea altor oxidanți. Deosebit de largă este întrebuințarea H_2O_2 în medicină în soluții foarte diluate pentru gargară și spălarea rănilor; bacteriile patogene sunt distruse, pe când țesuturile desinfectate aproape că nu suferă, deoarece pe ele nu rămâne niciun produs de descompunere vătămător. Apa oxigenată se întrebuințează de asemenea pentru albirea mătasei, a coarnelor, fildeșului, a blănurilor, a penelor, etc. In toate aceste cazuri, ea distruge substanțele colorante, neatacând aproape deloc materialul ce trebue decolorat.

Descompunerea oxidantă, cea mai caracteristică pentru acest produs, poate fi reprezentată schematic în felul următor:

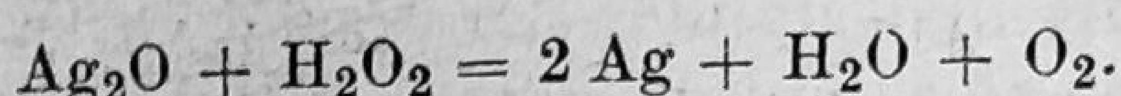


Mult mai rar, numai sub acțiunea unor oxidanți puternici, se produce descompunerea apei oxigenate după o altă schemă de reducere:



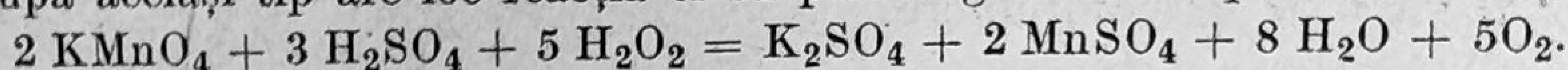
Funcţiunea de oxidare este mai puternică pentru H_2O_2 în mediu acid, iar funcţiunea de reducere în mediu alcalin.

8. Descompunerea cu acţiune de reducere a apei oxigenate decurge, în prezenţa protoxidului de argint:



$$Ag_2O + H_2O_2 = 2\,Ag + H_2O + O_2.$$

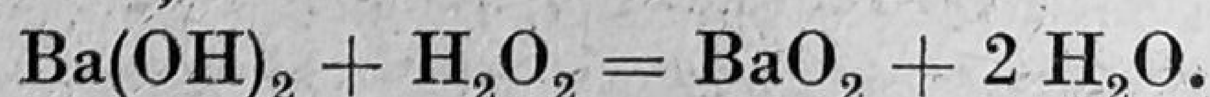
După acelaşi tip are loc reacţia ei cu permanganatul de potasiu în mediu acid:



$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5O_2.$$

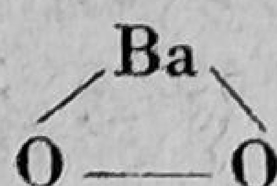
Această reacţie se întrebuinţează pentru determinarea cantitativă a apei oxigenate.

Apa oxigenată posedă de asemenea proprietăţi acide, dar foarte slab pronunţate. La reacţia ei cu hidraţii anumitor metale se formează peroxizii respectivi, care trebue de aceea consideraţi ca sărurile apei oxigenate. Astfel decurge, de exemplu, reacţia cu hidroxidul de bariu:



$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2\,H_2O.$$

Din punctul de vedere al structurii moleculare, sărurile apei oxigenate se caracterizează prin prezenţa lanţului peroxidic format din doi atomi de oxigen legaţi între ei. La oxizii normali (II § 5) cu acelaşi număr de atomi de oxigen, un astfel de lanţ nu există. Aceasta se vede din compararea, de exemplu, a formulelor structurale ale peroxidului de bariu de o parte şi a bioxidului de staniu de altă parte:



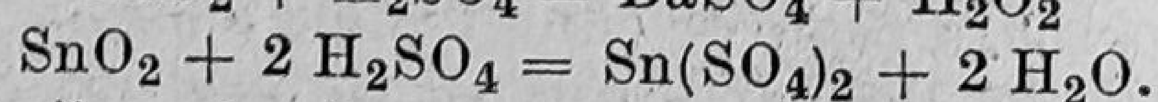


$$O = Sn = O$$

9. Din cauza aceasta peroxizii şi oxizii normali au o comportare diferită faţă de acizi: pe când primii reacţionează cu formare de apă oxigenată, ceilalţi formează apă. Drept exemplu pot fi amintite reacţiile combinaţiilor de mai sus cu acidul sulfuric:



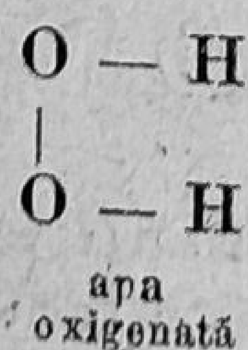
$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$



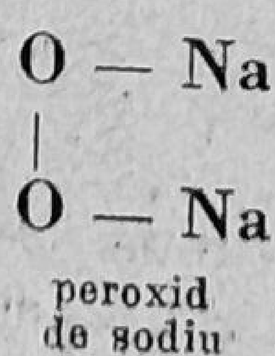
$$SnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2\,H_2O.$$

Cu ajutorul studierii produselor reacţiilor apei oxigenate cu acizii, se poate stabili astfel, dacă o combinaţie dată, cu un conţinut de oxigen, este un peroxid sau un oxid normal (Mendeleev 1871).

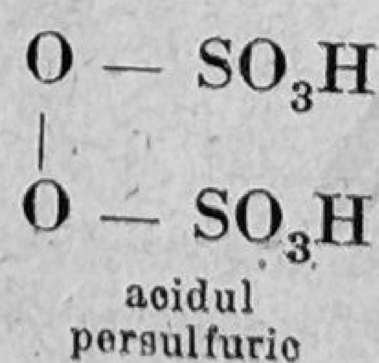
Atomii de hidrogen ai apei oxigenate pot fi înlocuiţi nu numai cu un metal, dar şi cu anumite grupuri acide. In acest caz se obţin acizi care conţin lanţul peroxidic şi sunt denumiţi *peracizi*. Ei sunt, prin urmare, derivaţii apei oxigenate şi asemănători acesteia din urmă posedă puternice proprietăţi oxidante. Drept exemplu poate servi acidul persulfuric, a cărui formulă schematică împreună cu formulele apei oxigenate şi a peroxidului de sodiu, au următoarea înfăţişare:



apa oxigenată



peroxid de sodiu



acidul persulfuric

V. SOLUȚIILE

§ 1. **Sisteme disperse**. Dacă într'un mediu oarecare se află repartizată, sub formă de foarte mici particule, o altă substanță, un astfel de sistem se numește *dispers*. In funcție de starea de agregare a substanței dispersate și a mediului, pot exista următoarele 9 tipuri de sisteme disperse (G = stare gazoasă, L = lichidă, S = solidă ; prima literă corespunde substanței dispersate, a doua mediului) :

1) G + G	4) G + L	7) G + S
2) L + G	5) L + L	8) L + S
3) S + G	6) S + L	9) S + S

Primele trei cazuri corespund dispersiunii într'un mediu gazos. Ca exemplu, pot fi date următoarele sisteme :

1. Aerul unde putem să considerăm azotul ca mediu în care sunt dispersate particulele celorlalte gaze.
2. Ceața, adică picături mărunte de apă, dispersate în aer.
3. Fumul, adică particule de substanțe solide, dispersate în aer.

Celelalte trei cazuri sunt cele mai importante din punct de vedere practic. Lor le corespund, de exemplu :

4. Soluția aerului în apă.
5. Soluția alcoolului în apă.
6. Soluția zahărului în apă.

In fine, cele din urmă trei cazuri se întâlnesc mult mai rar. Ca exemplu pot să servească :

7. Soluția hidrogenului în paladiu.
8. Apa în unt.
9. Sarea de bucătărie a cărei culoare e determinată de faptul că în ea sunt dispersate particule foarte mărunte de sodiu metalic.

Proprietățile unor astfel de sisteme disperse și, în primul rând, stabilitatea lor depind foarte mult de dimensiunile particulelor dispersate. Dacă acestea din urmă sunt foarte mari în comparație cu dimensiunile moleculelor, atunci sistemele disperse nu sunt stabile și substanța dispersată se depune relativ repede la fund, sau dacă ea este mai ușoară decât substanța din care este format mediul, ea se adună la suprafață. Sisteme nestabile de acest fel, cu particulele dispersate relativ mari, se numesc *dispersii grosolane*.

Dimpotrivă, dacă dimensiunile particulelor dispersate sunt apropiate de dimensiunile moleculelor substanței, care servește de mediu, adică dacă însăși substanța dispersată se găsește în stare de fărâmițare moleculară, sistemele

sunt deosebit de stabile și nu se separă la o ședere cât de îndelungată și nici la diverse influențe exterioare. Astfel de sisteme se numesc *soluții moleculare* (de obiceiu pur și simplu *soluții*).

In sfârșit, un domeniu intermediar îl ocupă așa numitele *soluții coloidale*, în care dimensiunile particulelor dispersate sunt mijlocii, între dimensiunile dispersiilor grosolane și acele ale soluțiilor adevărate.

Cu toate că nu există limite bine definite între domeniile cercetate, totuși se poate considera cu totul aproximativ că dispersiile grosolane sunt sisteme cu dimensiuni de particule dispersate mai mari de 100 mμ, iar în dispersiile moleculare, cu dimensiuni mai mici decât 1 mμ. Particulele majorității dispersiilor grosolane se pot vedea fie cu ochiul liber, fie la microscop (limita vizibilității la microscop este de 200 mμ. Particule și mai mărunte ale aproape tuturor soluțiilor coloidale pot fi supuse studiului cu ajutorul ultramicroscopului, care permite observarea difuziei luminii dela particule cu dimensiuni până la 2 mμ.

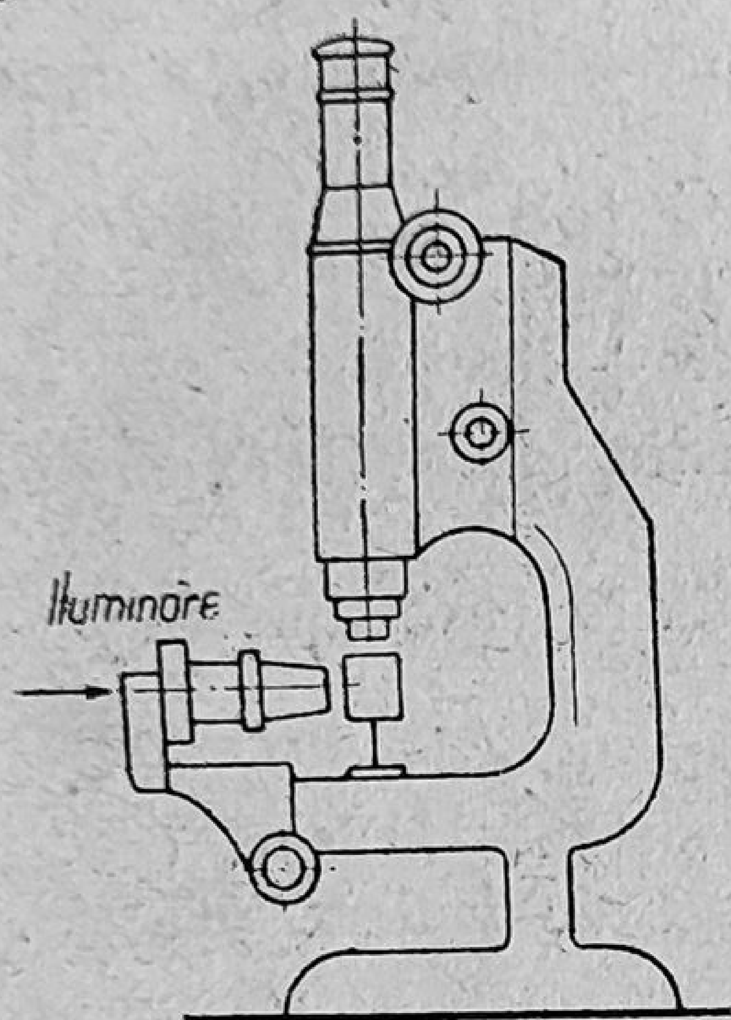


Fig. 105.— Schema ultramicroscopului.

1. In timp ce în microscopul obișnuit iluminarea se face pe jos și obiectul se observă în acest fel în lumină directă, ultramicroscopul este construit pe principiul iluminării laterale, adică a *luminii reflectate* (fig. 105). Tocmai datorită acestui fapt, aci se pot vedea obiecte mai mărunte decât cu microscopul obișnuit. Acest fapt, că la lumina reflectată devin vizibile particule invizibile la lumina directă, poate fi ușor controlat printr'un mijloc foarte simplu. De exemplu, noi nu vedem de obiceiu firicelele de praf din aer, dar dacă fereastra este închisă printr'un oblon cu o deschizătură prin care trec raze solare, atunci în acestea devin vizibile clar o mulțime de firicele mobile. Acestea devin din nou invizibile dacă ne uităm la raza de soare din față, nu lateral.

In funcție de starea de agregare a substanței dispersate, dispersiile grosolane pot fi la rândul lor împărțite în *suspensii* și *emulsii*. Primele sunt dispersii de particule solide, celelalte de lichide. Intr'un caz ca și în altul, cu toate celelalte condiții egale, sistemul este cu atât mai nestabil, cu cât sunt mai mari dimensiunile substanțelor în suspensie și cu cât este mai mare diferența dintre densitățile specifice ale substanței dispersate și a mediului.

Suspensiile joacă un rol important în viața naturii : apa fiecărui râu conține o cantitate mare de substanțe în suspensie care, depunându-se în locuri cu un curent mai lent, formează acolo depuneri de substanțe (nisip, argilă, etc.). Pe densitatea specifică diferită a particulelor în suspensie se bazează, într'altele, separarea aurului prin spălarea minereurilor ce-l conțin (după sfărâmarea lor prealabilă) : particulele de aur cu o greutate mai mare rămân în acest caz în jghiaburile de spălare, pe când celelalte particule de minereuri sunt duse de apă.

O importanță și mai mare pentru viața în natură o au soluțiile coloidale, deoarece de ele sunt legate multe procese, care au loc în organismele vii. Deosebit de mare este de asemenea rolul lor în tehnică.

In fine, sisteme dispersate extrem de importante și care se întâlnesc cel mai des sunt soluțiile moleculare, al căror studiu se va face în paragraful

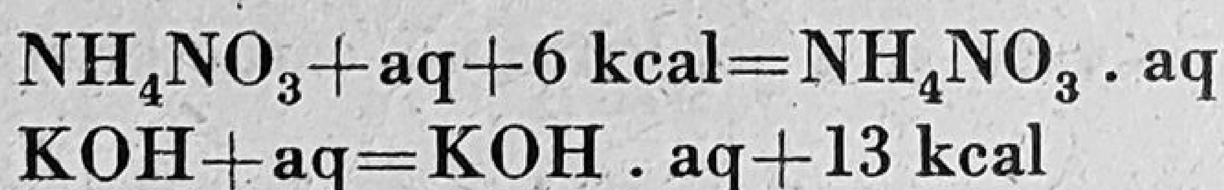
următor. Ca exemplu de sistem dispers complicat poate sluji laptele, ale cărui părți componente (fără a socoti apa) sunt grăsimea, caseina și zahărul din lapte. Grăsimea se găsește sub formă de emulsie și la șederea laptelui se depune treptat la suprafață (smântână). Caseina se găsește sub formă de soluție coloidală. Ea nu se separă dela sine, dar poate fi ușor separată (sub formă de brânză) la acidularea laptelui, de exemplu cu oțet. In condițiunile obișnuite separarea caseinei se produce la acrirea laptelui. In fine, zahărul din lapte se găsește sub forma unei soluții moleculare și se separă numai după evaporarea apei.

§ 2. **Soluții moleculare.** După cum s'a arătat în paragraful anterior, soluțiile moleculare (cu alte cuvinte, cele propriu zise) sunt constituite din molecule perfect amestecate unele cu altele ale substanței dispersate și ale mediului. Din această cauză ele sunt sisteme omogene.

Cu toate că nu se observă anumite corelații echivalente stricte între substanța dispersată (în cazul de față *disolvată*) și mediu (*solvent*) la disolvare, soluțiile nu pot fi privite numai ca simple amestecuri mecanice. Intr'adevăr, după anumite aparențe, ele sunt apropiate de combinațiile chimice (Mendeleev, anul 1897). In particular, întotdeauna la disolvare se absoarbe sau se degajă energie (*căldură de disolvare*) și are loc o modificare de volum.

Niciunul din aceste efecte nu este de obiceiu prea important, dar în unele cazuri ele devin bine vizibile. De exemplu, la amestecarea alcoolului cu apa, se observă întotdeauna o anumită micșorare de volum. In ceea ce privește căldura de disolvare, aceasta este câteodată foarte importantă. Astfel la disolvarea nitratului de amoniu are loc o răcire puternică, iar la disolvarea hidroxidului de potasiu are loc o puternică încălzire a soluției.

Ambele procese de disolvare pot fi exprimate cu ajutorul următoarelor ecuații :



$$NH_4NO_3+aq+6\ kcal=NH_4NO_3\ .\ aq$$
$$KOH+aq=KOH\ .\ aq+13\ kcal$$

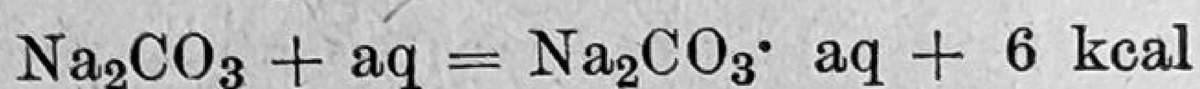
Prin semnul aq (aqua — latinescul apă prescurtat) se notează o cantitate mai mare (neprecizată) de apă.

Cercetarea soluțiilor, prin diferite metode, a permis stabilirea prezenței în multe din ele a *solvaților* (în cazul în speță, a soluțiilor apoase — *hidrați*), reprezentând combinații de particule din substanța disolvată, legate mai mult sau mai puțin nestabil cu molecule de solvent. Formarea solvenților schimbă câteodată atât de brusc proprietățile substanței care se disolvă, încât poate fi percepută chiar prin observare directă. De exemplu, iodul gazos (adică constituit din molecule separate) are o colorație violetă. Aceeași colorație se păstrează la disolvarea lui în benzină. Dimpotrivă, soluția alcoolică de iod, are o culoare brun-închisă. Această schimbare a colorației indică existența unei reacții între moleculele de iod și cele de alcool.

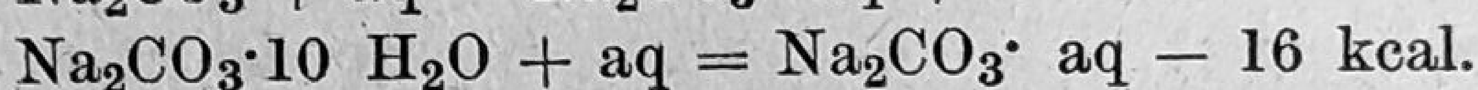
Formarea solvaților este asemănătoare cu fenomenul asocierii (IV § 4), însă cu acea diferență, că în reacție intră particule diferite. In general, solvații trebue să se formeze cu atât mai repede și să posede o stabilitate cu atât mai mare, cu cât sunt mai polare moleculele substanței disolvate și ale solventului. Deoarece, dintre toți solvenții, apa posedă moleculele cele mai polare, de cele mai deseori avem de a face cu hidrați.

Apa de hidratare este câteodată într'atât de solid legată de particula substanței disolvate încât, după separarea acesteia din urmă din soluții, intră în compoziția cristalelor substanței. Astfel de formări de cristale, care conțin apă, se numesc *hidrați cristalini* (în cazul general cristalosolvați). Apa însăși, ce intră în compoziția cristalelor din alte substanțe, se numește *apă de cristalizare*. Compoziția hidraților cristalini este exprimată, de obiceiu, indicând odată cu formula substanței și numărul moleculelor apei de cristalizare ce revin unei molecule de substanță. De exemplu, formula hidratului cristalin al sulfatului de cupru va fi $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, formula sodei cristalizate $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ etc.

1. Din cele expuse mai sus, reiese că în soluții, pe lângă dispersia pur mecanică pe tot volumul a particulelor substanței disolvate, în multe cazuri au loc și procese chimice de formare a solvaților. Ele determină căldura de disolvare pozitivă, care se observă deseori, deoarece dispersia propriu zisă a particulelor în tot volumul soluției ar trebui (analog cu dilatarea gazelor), să se producă cu absorbție de căldură. Câteodată aceasta devine deosebit de vizibil. De exemplu, disolvarea sodei calcinate și a hidratului cristalin al acesteia decurg după următoarea ecuație:

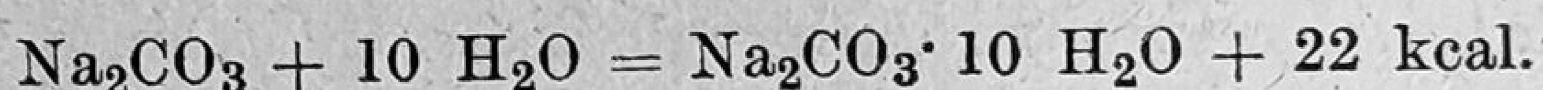


$$Na_2CO_3 + aq = Na_2CO_3 \cdot aq + 6\ kcal$$



$$Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O + aq = Na_2CO_3 \cdot aq - 16\ kcal.$$

După legea lui Hess, diferența căldurilor ambelor procese trebue să corespundă căldurii de hidratare a sodei:



$$Na_2CO_3 + 10\ H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O + 22\ kcal.$$

Astfel, în multe cazuri, noi trebue să ținem seamă de formarea solvaților și anume de faptul că în soluție compoziția lor este probabil schimbată. Mai există pe lângă acestea fără îndoială și molecule libere de solvent. Tocmai de aceea, în soluție nici nu se respectă o echivalență strictă a raportului dintre cantitățile substanței disolvate și a solventului, caracteristică pentru reacțiile chimice.

In acest fel, soluțiile nu pot fi considerate drept combinații chimice de compoziție definită. Dar, pe de altă parte, ele nu pot fi de asemenea socotite drept amestecuri mecanice simple. Reprezentând proprietățile celor două cazuri limită, soluțiile reprezintă sisteme omogene complicate, transitorii între amestecuri și combinații chimice.

Substanța disolvată se comportă în multe privințe analog cu cea gazoasă. Asemănător felului cum un gaz difuzează în altul, ca și în vid, o substanță se disolvă într'o soluție diluată a unei alte substanțe tot atât de ușor ca și în solventul pur. Ca și în gaze, dar mult mai încet, în soluții au loc procese de difuziune, datorită cărora se formează și se menține o concentrație egală de substanță disolvată în întregul volum.

Procesul disolvării este strâns legat de difuziune. De exemplu, prin introducerea în apă a unui corp solid oarecare, o parte din moleculele lui se disolvă, adică se îndepărtează dela suprafața lui și în urma difuziunii se dispersează în tot volumul solventului. Dela suprafață pornește apoi un nou strat de molecule, care la rândul lor se repartizează în tot volumul și așa mai departe.

Solubilizarea ar fi trebuit să aibă loc în acest fel până la dispariția totală a oricărei cantități de substanță solidă, dacă în același timp n'ar fi

avut loc procesul invers, plecarea moleculelor din soluţie. Moleculele disolvate, care se găsesc în mişcare continuă, la ciocnirile cu suprafaţa substanţei, care se disolvă, pot fi oprite de aceasta şi să formeze din nou un strat, în locul celui disolvat mai înainte. Este evident că o astfel de depunere din nou a moleculelor disolvate va avea loc într'o măsură cu atât mai mare, cu cât concentraţia soluţiei este mai mare. Dar, pe măsura disolvării substanţei, acest din urmă fenomen creşte continuu şi, în sfârşit va atinge o astfel de mărime la care într'o unitate de timp se depun tot atâtea molecule, câte se disolvă. Soluţia cu o astfel de concentraţie a substanţei disolvate se numeşte soluţie *saturată*. Din cele expuse este clar că echilibrul în sistemul : substanţa disolvată — soluţie saturată este un echilibru dinamic şi că un astfel de sistem, în condiţiuni neschimbate, poate să existe fără schimbări vizibile un timp cât se poate de îndelungat.

Ca o urmare a unei încetineli de difuzare în soluţii, fapt produs în apropierea imediată a substanţei care se disolvă, stratul de lichid vecin se saturează foarte repede şi solubilizarea ulterioară are loc numai pe măsura difuzării moleculelor disolvate, adică foarte încet. De aceea, pentru o disolvare mai rapidă se poate crea o accelerare artificială a difuzării prin agitarea soluţiei.

2. Având în vedere că densitatea specifică a soluţiei este de obiceiu mai mare decât a solventului pur, se poate ajunge la o disolvare rapidă şi fără o agitare artificială. Pentru aceasta este suficient să se aşeze substanţa solubilă nu pe fundul vasului, ci în stratul superior al solventului. Atunci soluţia formată coboară imediat la fund şi suprafaţa substanţei ce se disolvă este tot timpul scăldată de solventul pur, datorită căruia procesul disolvării merge foarte repede.

Oricare soluţie, a cărei concentraţie este mai mică decât aceea a soluţiei saturate, este o soluţie *nesaturată*. In contrast cu cea saturată, o astfel de soluţie poate, în condiţii exterioare neschimbate, să disolve încă o oarecare cantitate de substanţă. Afară de aceste soluţii, în practică se mai întâlnesc deseori şi următoarele denumiri : o soluţie conţinând multă substanţă disolvată se numeşte tare sau concentrată ; conţinând puţină substanţă disolvată diluată sau slabă.

Concentraţiile soluţiilor pot fi exprimate cifric în diferite feluri, de exemplu prin indicarea numărului de molecule-gram ale substanţei disolvate, conţinute într'un litru. Soluţiile cu concentraţii determinate în modul acesta se numesc *molare* (M). Ele se însemnează în felul următor :

1,0 M=soluţie molară, adică conţinând o moleculă-gram pe litru,
2,0 M=soluţie bimolară, adică conţinând două molecule-gram pe litru,
0,1 M=soluţie decimolară, adică conţinând o zecime de moleculă-gram pe litru.

Soluţiile molare sunt deosebit de practice în sensul că, la o concentraţie egală, volume egale din aceste soluţii conţin un număr egal de molecule din substanţele disolvate. Prin urmare, dacă în procesul unei reacţii chimice, o moleculă de substanţă A reacţionează cu o moleculă de substanţă B, pentru o reacţie completă trebue luate volume egale de soluţii ; dacă o moleculă A reacţionează cu două molecule B, trebue luat de două ori mai multă soluţie B decât soluţie A, etc. Dacă aceste soluţii sunt de concentraţii molare diferite,

calculul este de asemenea ușor : fie de exemplu, soluția A de 1,0 M, soluția B de 0,1 M, iar o moleculă A reacționează cu o moleculă B. Este evident, că în acest caz din soluția B trebue luat, în volum, de 10 ori mai mult decât din soluția A.

Exerciții : 1. Câte g $KMnO_4$ conține un litru dintr'o soluție de 0,1 M din această substanță?

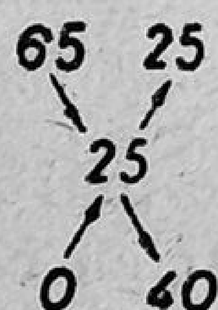
2. Câți cm^3 1,0 M de soluție de KOH trebue întrebuințată pentru o reacție cu 50 cm^3 de soluție de H_2SO_4?

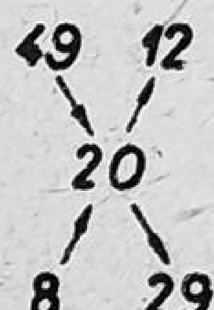
3. Câți cm^3 0,5 M de soluție se poate pregăti din 10 g NaOH?

3. Deosebit de des (mai ales în cercetările științifice), concentrațiile soluțiilor sunt exprimate prin numărul moleculelor-gram de substanță disolvată în 1000 g de solvent. Concentrațiile exprimate în acest fel poartă numele de *molare* (m). Meritul lor de bază constă în faptul că ele nu depind de temperatură (deoarece sunt pur gravimetrice). In ce privește indicarea acestor soluții molare, se pot aplica toate cele spuse mai sus despre cele molare.

4. Câteodată concentrația soluțiilor se exprimă de asemenea prin numărul de grame ale substanței disolvate la litru, numărul de grame ale substanței disolvate la 100 cm^3 de solvent sau în forma conținutului procentual al substanței disolvate (în 100 g de soluție). In producție, soluțiile sunt precizate câteodată prin densitățile lor.

5. In practică ni se cere de multe ori să pregătim din soluții cu un anumit conținut procentual de substanță, alte soluții mai concentrate sau mai diluate. Proporția în greutate necesară din lichidele amestecate, se găsește ușor cu ajutorul așa numitei *reguli a amestecului*, reprezentând un calcul, care reiese din următoarele exemple. Se cere : a) dintr'o soluție de 65% și apă (0%, de pregătit o soluție de 25% și b) dintr'o soluție de 49% și altă soluție de 8%, de pregătit o soluție de 20%.





In concordanță cu schema trebue : 1. pentru 25 de părți în greutate din soluția de 65% să se ia 40 de părți în greutate de apă. 2. pentru 12 părți în greutate din soluția de 49% să se ia 29 de părți în greutate din soluția de 8%.

Concentrația soluției saturate determină *solubilitatea* substanței în condiții date. Din nefericire, până în momentul de față, nu există încă o teorie științifică pusă la punct, care să permită de a reuni rezultatele diferitelor cercetări și a deduce regulile generale ale solubilității. Aceasta este datorită în mare parte faptului că solubilitatea este, pentru substanțe diverse, foarte diferită în funcție de temperatură.

Singurul lucru după care ne mai putem orienta într'o oarecare măsură, este teza veche, găsită prin experiență : asemănătorul se disolvă în asemănător. Sensul acestei teze, în lumina ideilor moderne asupra structurii moleculelor, constă în aceea că, dacă moleculele de solvent sunt nepolare sau slab polare (de exemplu benzina, eterul), atunci în el se vor disolva ușor substanțe cu molecule nepolare sau slab polare, mai greu substanțe cu polaritate mai pronunțată și nu se vor disolva practic deloc substanțe alcătuite după tipul ionic. Dimpotrivă, solventul cu un caracter polar foarte pronunțat al moleculelor (de exemplu apa) va disolva în genere bine, substanțele cu moleculele de tip polar și în parte ionic ; în schimb va disolva greu substanțe cu molecule de tip nepolar.

Cu toate că în concordanță cu cele amintite în § 1 al clasificației sistemelor disperse, stările de agregare ale substanței de disolvat și ale solventului pot fi foarte diferite, totuşi în mod practic avem de a face aproape exclusiv cu soluțiile diferitelor substanțe în lichide, în primul rând în apă. De aceea, se vor studia mai departe soluţiile apoase.

6. O anumită polaritate a solventului poate fi caracterizată prin *constanta ei dielectrică* (ε). Aceasta din urmă arată de câte ori faţă de vid (ε = 1) se micşorează atracţia sau respingerea între două sarcini electrice din mediul dat. O astfel de slăbire a reacţiei, la condiţiuni egale, este cu atât mai mare, cu cât sunt mai polare moleculele substanţei care servesc drept mediu.

7. Constantele dielectrice ale lichidelor se micşorează de obiceiu mai mult sau mai puţin, cu creşterea temperaturii. De exemplu, pentru apă avem următoarele valori ale lui ε.

0°	18°	25°	100°
88,2	80,6	77,9	55,3

Solubilitatea diverselor gaze în lichide este foarte diferită. De exemplu, în condiții normale, un volum de apă disolvă 0,02 volume de hidrogen sau 400 volume de acid clorhidric. Cea mai mare parte a gazelor se disolvă mai bine în solvenți mai puțin polari decât în apă. La încălzire, solubilitatea gazelor în lichide scade aproape totdeauna. De aceea, prin fierberea acestora din urmă, se reușește deseori o eliberare a lor completă de gazele disolvate.

Solubilitatea molară a unui gaz în lichid este direct proporțională cu tensiunea lui parțială de vapori (*legea lui Henri-Dalton*). De aceea, coborîrea presiunii duce la o micșorare a solubilității. Ca exemplu poate servi apa de sifon obișnuită, care reprezintă o soluție saturată de CO_2 în apă, pregătită la o presiune ridicată; la scoaterea dopului presiunea din sticlă coboară până la presiunea atmosferică și bioxidul de carbon disolvat se degajă violent.

8. In cazul disolvării unui amestec de gaze, fiecare din ele este absorbit proporţional cu presiunea lui parţială. Folosindu-ne de legea lui Henri-Dalton, se poate, de exemplu, calcula compoziţia aerului disolvat în apă. Deoarece solubilităţile gazelor lui de bază — a azotului şi a oxigenului — sunt, în condiţiile obişnuite, respectiv de 2 şi 4 volume la 100 volume de apă, iar presiunile lor parţiale în aer formează (aproximativ) 4/5 şi 1/5 at., conţinutul respectiv de azot în soluţie va fi de 2. 4/5 = 1,6, iar a oxigenului 4. 1/5 = 0,8. Astfel, volumele azotului şi oxigenului disolvaţi vor fi de 2 : 1, pe când în aer, această proporţie este de 4 :1. Legea lui Henri-Dalton este perfect adevărată numai pentru soluţiile diluate şi în absenţa unei reacţii chimice cu solventul gazului ce se disolvă.

9. Ca regulă generală, gazele se disolvă în diferite lichide organice mult mai bine decât în apă. Mai jos găsim date comparative, care arată de câte ori este mai mare solubilitatea gazului dat în benzen în comparaţie cu apa:

Gazul	He	Ar	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2	SO_2	NH_3
Solubilitate relativă	10	19	17	33	48	34	13	2	0,005

Amoniacul face parte din puţinele excepţii dela regula generală; disolvarea lui în apă este mult mai mare decât în lichidele organice.

10. Pentru diferite lucrări cu gaze, se ridică deseori problema, care lichid este mai util în calitate de lichid de „etanşare", pentru umplerea gazometrelor cu acesta, etc. După cum a arătat o cercetare specială, un astfel de lichid, care se poate întrebuinţa pentru mai multe gaze, este o soluţie acidulată de Na_2SO_4.

La disolvarea lichidelor, în lichide se pot întâmpla mai multe cazuri. De exemplu, alcoolul şi apa se amestecă între ele în orice proporţii, pe când apa şi

benzina sunt practic insolubile una în cealaltă. Cel mai comun este cazul solubilităţii reciproce limitate, aşa cum aceasta se observă în sistemul apă — eter. La încălzire, solubilitatea lichidelor în lichide se schimbă în mod diferit. In unele cazuri, are loc o mărire a ei, în altele o micşorare.

11. Cazul cel mai comun de solubilitate reciprocă a două lichide a fost cercetat la sistemul nicotină-apă. După cum se vede din fig. 106, sub + 60° şi mai sus de + 210°, ambele lichide se amestecă între ele în toate proporţiile, însă la temperaturile cuprinse între aceste două limite, amestecul se împarte în două straturi. Dintre acestea, stratul de apă conţine numai 10% nicotină şi cel de nicotină conţine aproape 20% apă, adică are loc o solubilitate limitată a fiecărui lichid unul într'altul.

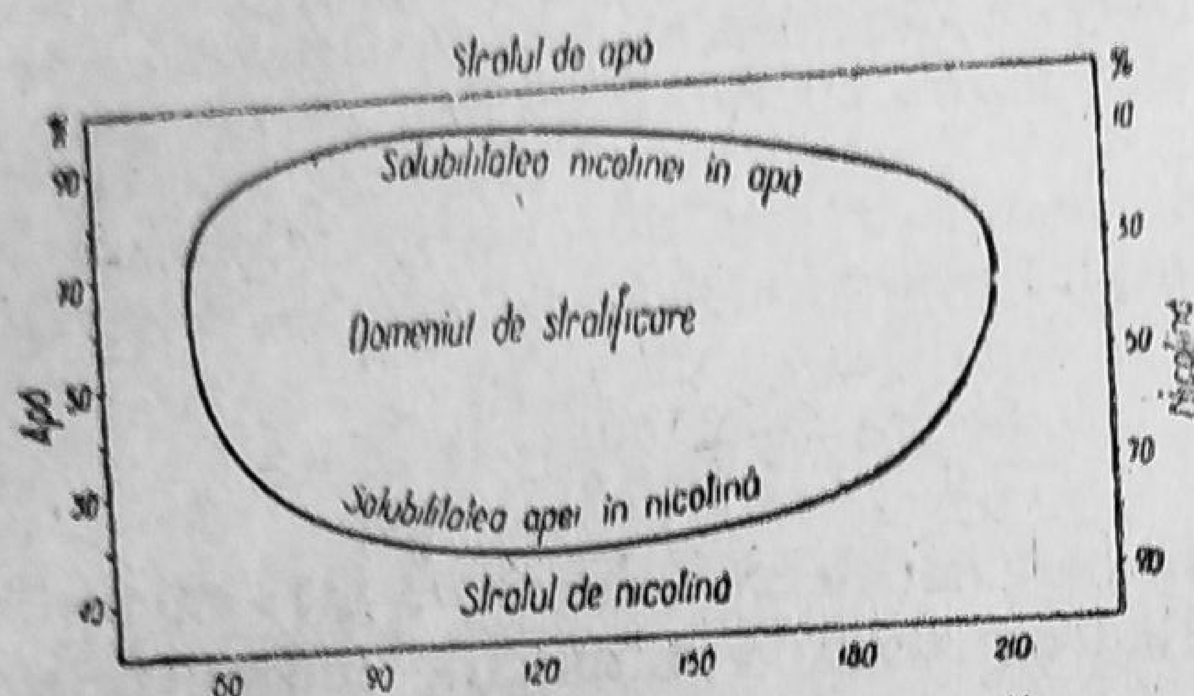


Fig. 106. — Solubilitatea reciprocă a nicotinei şi a apei.

Temperaturile la care se produce amestecarea completă a straturilor, atât acea minimă cât şi cea maximă, poartă denumirile de *temperaturi critice de amestec*. Pentru diferite perechi de lichide, aceste două temperaturi pot fi foarte diferite. Dacă temperatura la care se petrece amestecarea, corespunde domeniului de descompunere caracteristic pentru stratificarea lichidelor, atunci va avea loc o solubilizare limitată, în caz contrariu va avea loc amestecarea în toate proporţiile. Pentru majoritatea sistemelor, niciuna din temperaturile critice nu poate fi atinsă în mod practic şi solubilitatea între lichide rămâne sau limitată sau nelimitată, în toate condiţiunile posibile ale experienţei. Un exemplu bun, când se atinge una din aceste temperaturi, îl dă sistemul fenol-apă : sub + 68°, ambele substanţe au o solubilitate limitată una în alta, iar peste + 68°, una nelimitată.

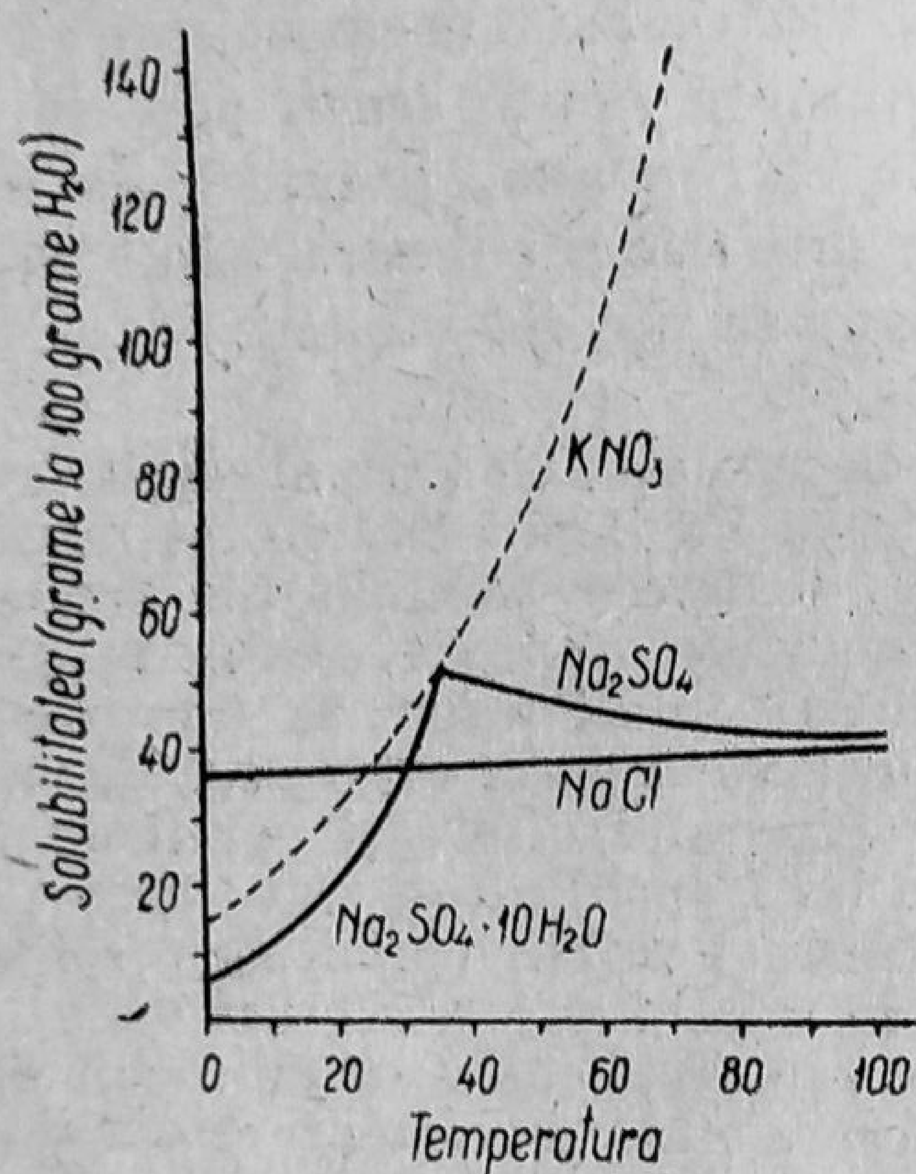


Fig. 107. — Curbele de solubilitate.

Solubilitatea *substanţelor solide* în lichide variază pentru diferitele substanţe ce se disolvă, cât şi pentru solvenţi, în limite foarte largi. In unanima majoritate a cazurilor, ea creşte mai mult sau mai puţin brusc cu mărirea temperaturii. Dependenţa solubilităţii de temperatură se exprimă foarte uşor, în formă grafică, prin curbele de solubilitate ale căror trei forme sunt arătate în fig. 107. După cum se vede din figură, solubilitatea pentru NaCl creşte încet cu mărirea temperaturii şi foarte repede pentru KNO_3.

O formă mai complicată o are curba de solubilitate a sulfatului de sodiu. La temperatura de 32,4°, hidratul cristalin al acestuia se descompune şi trece în sarea anhidră. Această trecere corespunde cu fragmentul de pe curba de solubilitate, care în realitate reprezintă o combinaţie a două curbe diferite. Până la 32,4°, soluţia saturată este în echilibru cu precipitatul de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; peste această temperatură, cu Na_2SO_4 anhidru. Schimbarea bruscă a caracte-

Lichidul intră în fierbere atunci când presiunea vaporilor lui devine egală cu presiunea exterioară, adică în condițiuni obișnuite la 760 mm. După cum se vede din fig. 112, pentru o soluție, acest echilibru se va atinge la temperaturi mai mari (B) decât pentru solventul pur (A). Mărimea unei astfel de *ridicări a punctului de fierbere* depinde desigur de concentrația soluției.

Pe de altă parte, lichidul îngheață atunci când tensiunea vaporilor lui devine aceeași ca și în faza solidă corespunzătoare. Din fig. 112 se vede că tensiunea de vapori a gheții se atinge de către soluție, la o temperatură (D) mai joasă decât de apa curată (B). De aici reiese că soluțiile vor îngheța la temperaturi mai joase decât solventul pur și însăși *mărimea coborîrii punctului de congelare* depinde de *concentrația soluției.* Este cunoscut că apa de mare, contrariu celei de râu, îngheață nu la 0^0, ci la câteva grade sub zero.

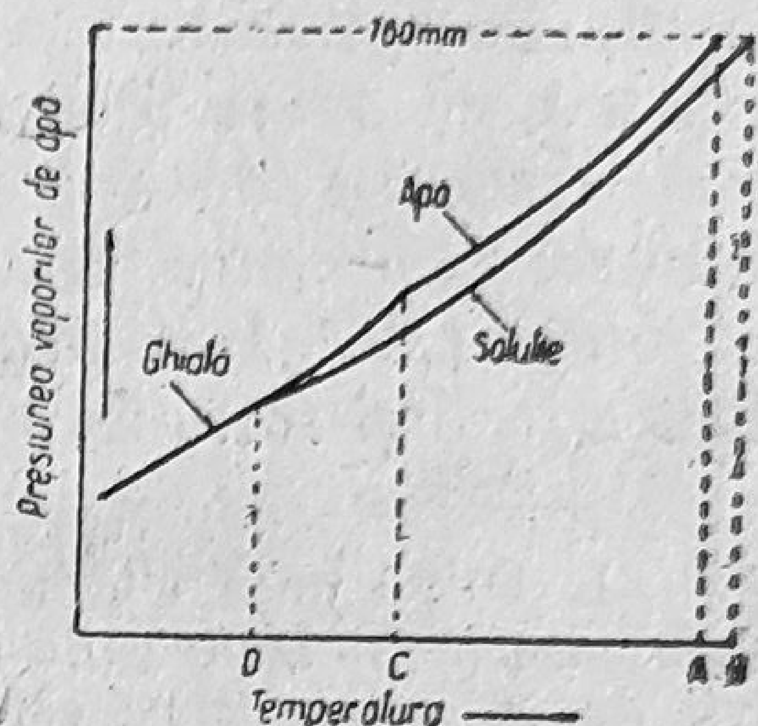


Fig. 112. — Tensiunea vaporilor de apă în soluție.

6. La amestecarea de NaCl cu zăpadă sau cu ghiață mărunt măcinată, se formează o soluție, însoțită de o răcire puternică în urma marii absorpții de căldură de către ghiață în timpul topirii acesteia. Temperatura minimă atinsă de soluție depinde de proporțiile respective de ghiață și de sare și de grija cu care ele sunt amestecate. Luând 33 părți de NaCl în greutate, la 100 de părți în greutate de zăpadă, se poate atinge o scădere de temperatură până la — 22^0. Dacă în loc de NaCl se ia la 100 părți de zăpadă în greutate 143 de părți de $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, temperatura poate fi scăzută până la — 55^0.

§ 4. **Ipoteza lui Arrhenius.** Cercetările calitative asupra dependenței proprietăților soluțiilor diluate de concentrația substanței disolvate, efectuate de Raoult (1822) și de Van't Hoff (1886) au arătat că, pentru toate aceste proprietăți—scăderea tensiunii de vapori, urcarea temperaturii de fierbere, coborîrea temperaturii de congelare (Raoult) și fenomenele osmotice (Van't Hoff) — are loc una și aceeași regularitate foarte simplă. S'a dovedit că *proprietățile soluțiilor diluate variază direct proporțional cu numărul particulelor disolvate*, adică a concentrației moleculare a substanței disolvate. De exemplu, dacă în 1000 g de apă se disolvă 342 g de zahăr, adică o singură moleculă-gram din acesta ($C_{12}\,H_{22}\,O_{11}$, $M = 342$), atunci temperatura de congelare a soluției va fi $1{,}86^0$ sub zero. O coborîre absolut asemănătoare a temperaturii de congelare provoacă și disolvarea în 100 g de apă a 46 g alcool, adică unei molecule-gram de alcool (C_2H_5OH, $M = 46$) etc.

Aceasta a dat posibilitatea de a se prelucra metodele de determinare a greutăților moleculare a multor substanțe, care se descompun la încălzire, adică a acelora pentru care nu se poate aplica măsurarea tensiunii vaporilor. Cu toate că pentru asemenea determinări pot fi folosite oricare dintre proprietățile enumerate mai sus ale soluțiilor diluate, totuși în practică cea mai întrebuințată este scăderea temperaturii de congelare. Firul raționamentelor devine clar din exemplul de mai jos.

Exemplu : Cercetări asupra coborîrii temperaturii de înghețare a soluțiilor apoase ale substanțelor cu greutate moleculară cunoscută arată că la disolvarea în 1000 g de apă a unei molecule-gram, temperatura de înghețare co-

boară cu 1,86⁰. Prin urmare, după legea lui Raoult - Van't Hoff, la disolvarea în aceeaşi cantitate de apă a $^1/_2$ moleculă-gram, temperatura de îngheţare trebue să coboare cu 0,93⁰; la disolvarea a 0,1 moleculă-gram, cu 0,186⁰. Să presupunem că se cere să se stabilească greutatea moleculară a glucozei (zahăr din struguri). Analiza chimică a acestei combinaţii ne dă pentru cea mai simplă formulă, CH_2O (suma greutăţilor atomice este egală cu 30). Este evident că formula de constituţie a glucozei va fi $(CH_2O)\,x$, unde x poate fi egal cu 1 sau 2 sau cu 3, etc. Pentru determinarea mărimii lui x, disolvăm 30 g de glucoză în 1000 g de apă şi determinăm temperatura de îngheţare a soluţiei obţinute. Experienţa arată că aceasta coboară cu 0,31⁰, ceea ce corespunde cu 1/6 din 1,86⁰. Prin urmare, 30 g corespund cu 1/6 a greutăţii moleculă-gram adică $x = 6$ şi formula precisă a glucozei va fi de $C_6H_{12}O_6$.

1. După cum s'a indicat mai înainte (§ 2, 3) la disolvarea unei molecule-gram de substanţă în 1000 g de solvent, se obţine o soluţie monomolară. Scăderea temperaturii de congelare care este caracteristică solventului respectiv, poartă denumirea de *constantă crioscopică*, iar creşterea temperaturii lui de fierbere de *constantă ebuloscopică*. Aceste mărimi sunt foarte diferite pentru diverşi solvenţi. De exemplu, pentru apă, respectiv 1,86⁰ şi 0,51⁰ şi pentru benzol 5,12⁰ şi 2,53⁰. Cu cât valoarea constantelor examinate este mai mare, cu atât la condiţiuni egale, greutăţile moleculare ale substanţelor disolvate pot fi determinate cu o precizie mai mare.

Teoria de mai sus a soluţiilor diluate, care reduce schimbarea diferitelor proprietăţi la o singură regularitate simplă, reprezintă totuşi o contradicţie esenţială, care după cum se întâmplă de obiceiu a servit drept impuls pentru o desvoltare ulterioară. Aceasta constă în faptul că toate concluziile teoriei s'au confirmat strălucit prin experienţă, atâta timp cât s'au cercetat numai soluţiile apoase ale marii majorităţi a substanţelor organice şi de asemenea soluţiile, cu diferiţi alţi solvenţi (eter, benzol şi altele), însă teoria s'a dovedit inaplicabilă pentru soluţiile apoase ale acizilor, bazelor şi sărurilor. De exemplu pentru soluţ a care conţine la 1000 g de apă 1 moleculă-gram de substanţă disolvată, scăderea temperaturii de congelare ar trebui să fie de 1,86⁰, ceea ce în realitate se şi observă la disolvarea zahărului, alcoolului, etc. Intre timp 1 moleculă-gram de NaCl (58,5 g) dădea o scădere a temperaturii de congelare de 3,36⁰, adică mult mai mult decât corespunde cerinţelor teoriei. Acelaşi lucru s'a observat şi în cazurile soluţiilor apoase ale altor săruri ca şi ale acizilor şi bazelor, coborîrea temperaturii de congelare (ca şi schimbarea altor proprietăţi ale soluţiilor) fiind totdeauna mai mare decât datele teoriei.

In situaţia creată, cauza putea fi căutată în două direcţii: sau însăşi teoria nu este justă în raport cu soluţiile apoase ale acizilor, bazelor şi ale sărurilor, sau din contră ea rămâne justă şi pentru acest caz şi devierile vizibile sunt determinate de o apreciere greşită a numărului de particule disolvate. Deoarece căpătăm întotdeauna valori mai mari decât acelea indicate de teorie se putea presupune că la disolvarea, de exemplu a 100 de molecule de NaCl, în soluţie se obţine mai mult de 100 de particule, adică o parte din moleculele de sare se desface în anumite particule mai mici.

Rezolvarea problemei a fost dată de Arrhenius în anul 1887 pe baza rezultatelor obţinute la studierea conductibilităţii electrice a soluţiilor. Se ştia că soluţiile în solvenţi, ca eter, benzen, etc. aproape că nu conduc curentul

electric, dar în soluțiile apoase numai acizii, bazele și sărurile „sunt bune conducătoare de electricitate", adică tocmai acele substanțe pentru care se observă anomalii în schimbările proprietăților soluțiilor exminate mai sus.

Mecanismul trecerii curentului prin soluții va fi examinat pe larg în § 7. In momentul de față, pentru noi este important numai faptul că Arrhenius a făcut legătura între devierile soluțiilor apoase ale acizilor, bazelor și sărurilor față de legea lui Raoult — Van't Hoff și conductibilitatea electrică a acestor soluții și a emis ipoteza, cu ajutorul căreia a devenit posibil nu numai de a se explica calitativ ambele fenomene, dar și de a se calcula cantitativ unul din ele, pe baza rezultatelor obținute prin cercetarea celui de al doilea.

Esența ipotezei lui Arrhenius a stat în faptul că moleculele acizilor, bazelor și sărurilor în soluția apoasă se desfac parțial în ioni independenți. De exemplu, în cazul NaCl, va avea loc disocierea în ioni Na· și de ioni Cl,′ (sarcinile positive ale ionilor, în soluție, se notează de obiceiu prin puncte, cele negative prin semnul ′): NaCl = Na· + Cl′. Cu cât vor fi mai mulți astfel de ioni, cu atât va fi mai mare conductibilitatea electrică a soluției. Dar pe măsură ce moleculele se disociază în ioni, crește și numărul total al particulelor disolvate, deoarece din fiecare particulă se formează două (sau mai multe). In raport cu aceasta, legea lui Raoult — Van't Hoff se arată a fi justă și pentru soluțiile apoase ale acizilor, bazelor și sărurilor, dacă în loc de a se socoti moleculele cum s'a făcut mai sus, se consideră ionii luați ca particule independente.

2. Cu toate că ipoteza lui Arrhenius a fost emisă pe baza unui enorm material experimental și a clarificat mult teoria soluțiilor diluate, ea nu a fost recunoscută la început ca justă de mulți chimiști renumiți din acel timp. Dintre chimiștii ruși, care au contribuit la popularizarea acestei ipoteze, trebue citat mai ales chimistul Cablucov din Moscova.

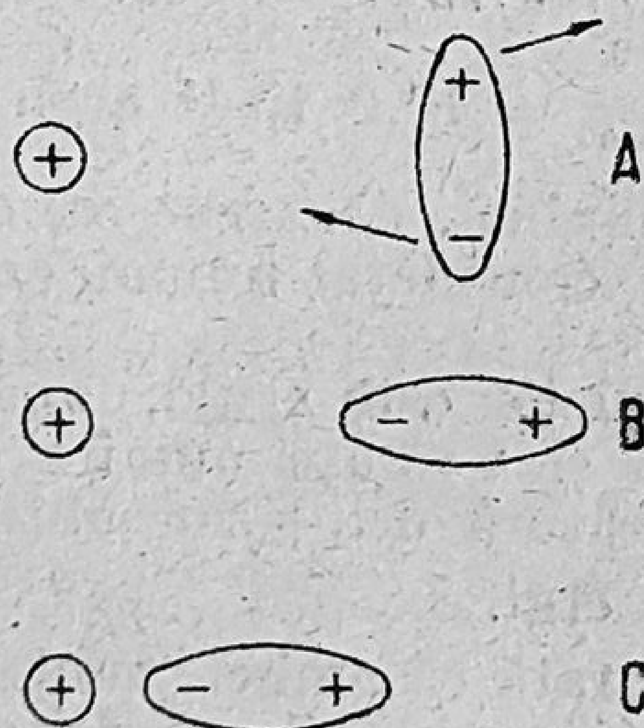


Fig. 113. — Orientarea moleculei polare lângă ion.

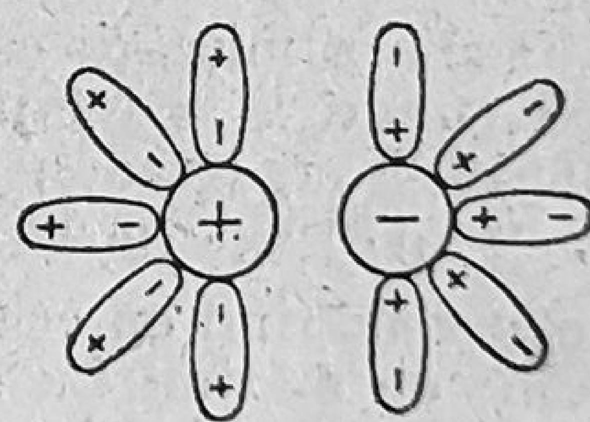


Fig. 114. — Dipolii lângă molecula ionică.

Insuși procesul disocierii moleculei în ioni poate fi prezentat în felul următor: pe lângă fiecare din ionii moleculei care se găsește în soluție, de exemplu NaCl, se orientează moleculele polare de apă, după cum se vede schematic pentru cazul Na^+ în fig. 113. In poziția *A*, capătul negativ al dipolului molecular va fi atras de către ion și cel pozitiv va fi respins. In consecință, molecula se va întoarce și va lua poziția *B*. Dar mărimile sarcinilor pozitive și

negative ale dipolului sunt egale, în timp ce distanța lor dela ion este diferită. De aceea atracția spre cel din urmă este mai puternică decât respingerea și molecula întoarsă va fi atrasă spre ion (*C*). Este evident că fenomene asemănătoare se vor produce și în apropierea ionului negativ. Astfel lângă ambii ioni se vor strânge un șir de molecule de apă, după cum se vede schematic în fig. 114.

Dar „toate procesele în natură sunt bilaterale, bazându-se pe relațiile dintre cel puțin două particule ce acționează între ele : pe acțiune și reacțiune" (Engels), cu aceeași putere cu care dipolii sunt atrași de ioni și cei din urmă sunt atrași de dipoli. Drept urmare, forțele de atracție dintre ioni slăbesc într'atâta, încât energia mișcării moleculare în soluție este acum suficientă pentru a-i despărți unul de altul.

In cazul solvenților mai puțin polari decât apa, orientarea dipolilor pe lângă ioni este cu mult mai redusă. Astfel, slăbirea forțelor de atracție între ioni, provocată de solventul respectiv este mai puțin accentuată. Din această cauză, energia mișcării moleculare în soluție poate fi insuficientă pentru îndepărtarea lor unul de altul. De aceea disocierea în ioni independenți aproape nu se observă în astfel de solvenți puțin polari ca eterul, benzenul etc. și are loc numai într'o măsură redusă la solvenți de polaritate medie, ca de exemplu alcoolul.

3. Slăbirea cantitativă a forțelor de atracție dintre ioni depinde de constanta dielectrică (ε) a solventului (§ 2, 6), deoarece cea din urmă intră în expresia completă a legii lui Coulomb : $f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot d^2}$. Pentru apă $\varepsilon = 81$; de aceea în soluție apoasă, forțele de atracție dintre ioni sunt de 81 de ori mai mici decât în cristal (unde drept mediu servește vidul cu $\varepsilon = 1$). Constantele dielectrice ale alcoolului și ale benzenului sunt egale respectiv cu 27, 4 și 2.

4. Folosindu-ne de legea lui Coulomb (vezi III, § 6, 1), putem face un calcul aproximativ al energiei de reacție a doi ioni într'o soluție apoasă. De exemplu, pentru ionii Na^+ și Cl^- ale căror raze sunt respectiv de 0,98 Å și 1,81 Å, vom avea :

$$\varepsilon = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon . d} = \frac{4,80 \cdot 10^{-10} \cdot 4,80 \cdot 10^{-10}}{81 \cdot (0,98 \cdot 10^{-8} + 1,81 \cdot 10^{-8})} = 10,2 \cdot 10^{-14} \text{ ergi.}$$

Mărimea energiei de reacție astfel obținută este maximă, deoarece ea corespunde contactului direct al ionilor nehidratați (ceea ce trebue considerat numai ca un caz limită pentru soluție).

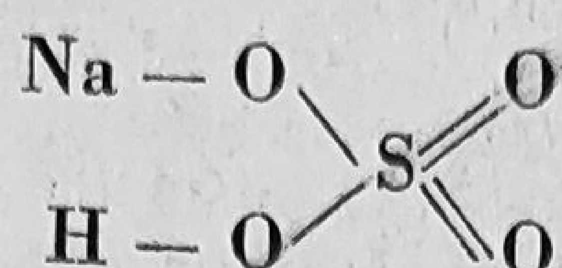
Energia medie a mișcării calorifice a particulelor este egală, după teoria cinematică, cu $3/2\ kT$, unde T = temperatura absolută și k = așa numita constantă a lui Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/grade). Pentru o temperatură de $+ 20^0$ obținem :

$$E = 1,50 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 293 = 6,1 \cdot 10^{-14} \text{ ergi.}$$

Compararea acestei mărimi cu cea găsită mai sus arată că ambele sunt valori ale uneia și aceleiași ordine de mărimi. Cu alte cuvinte, energia mișcării calorifice este suficientă pentru ca să determine disocierea electrolitică a sării disolvate în apă.

Disocierea moleculei într'o soluție apoasă, în ioni independenți, se observă nu numai la cele ionice, dar și la multe molecule, care în stare liberă sunt polare. Ca exemplu poate să servească HCl. Stadiul preliminar de disociere este, în asemenea cazuri, trecerea structurii polare în cea ionică, care se petrece sub influența moleculelor de apă și este schematic reprezentată în fig. 115. Particulele de apă, atrase de capetele moleculei polare disolvate (*A*), determină îndepărtările polilor dipolului (*B*), care poate să se termine prin aceea că moleculele vor căpăta structura ionică (C).

In cazul moleculelor mai complicate, desfacerea în ioni va merge în primul rând după legăturile ionice şi apoi după celelalte, a căror polaritate este destul de mare. Pe linia legăturilor puţin polare cât şi nepolare, disocierea în ioni nu se va petrece deloc. Drept exemplu, să examinăm bisulfatul de sodiu:



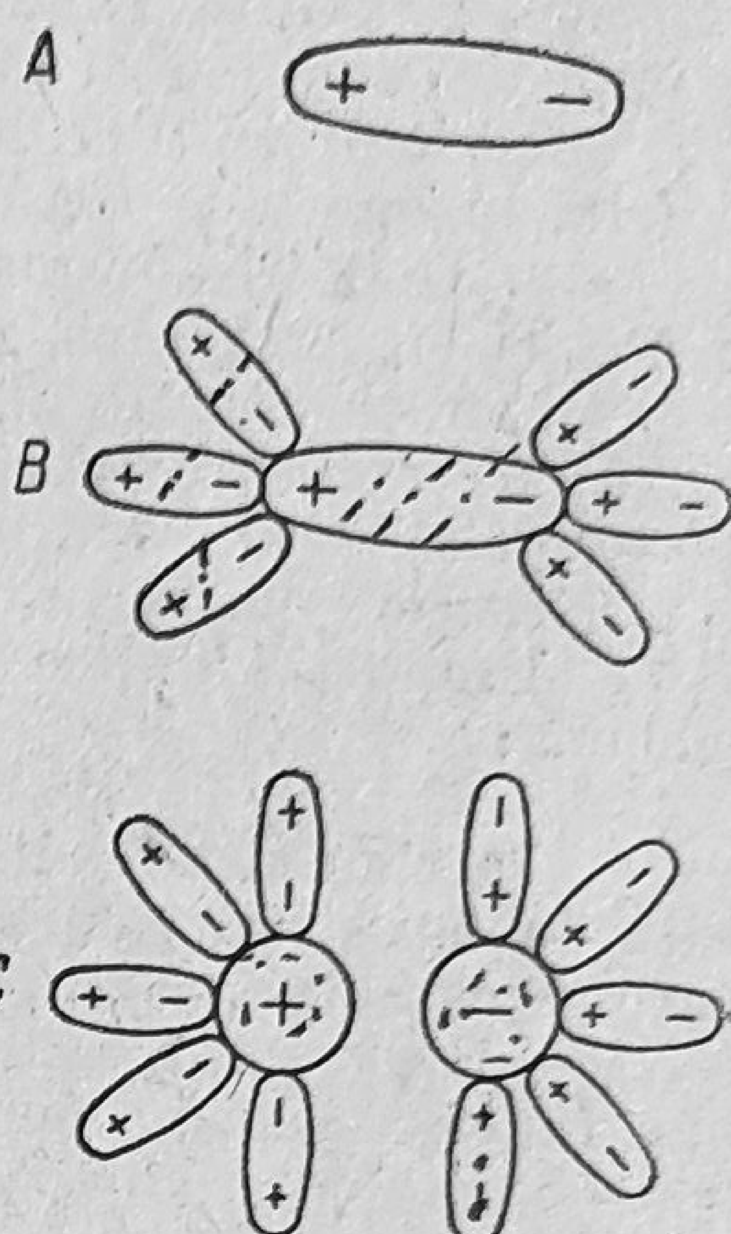


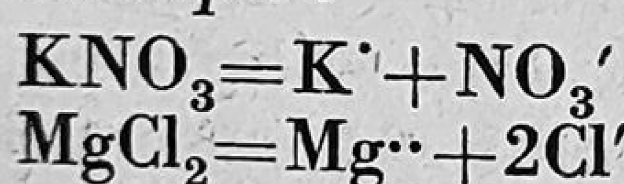
Fig. 115. — Trecerea structurii polare în cea ionică.

In această moleculă, legătura Na-O este ionică, iar legătura H-O are un caracter polar foarte pronunţat. Legăturile sulfului cu oxigenul sunt puţin polare. In primul rând se desprind ionii, $Na^{\cdot}$, apoi ionii $H^{\cdot}$, însă pe liniile legăturii sulfului cu oxigenul, ionii liberi în general nici nu se formează.

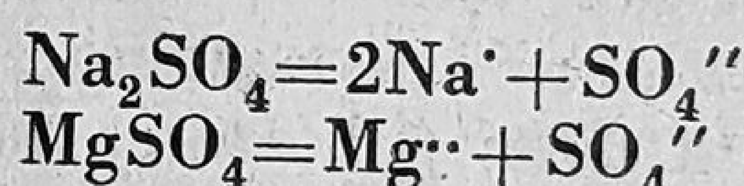
§ 5. **Disocierea electrolitică**. Substanţele care conduc curenţii electrici în soluţie apoasă — sărurile, acizii şi bazele — poartă denumirea comună de *electroliţi*, iar cele care nu sunt conductibile pentru curentul electric, *neelectroliţi*. De aceea, teoria lui Arrhenius a căpătat denumirea de *teorie a disocierei electrolitice*.

Caracterul ionilor care se formează la disocierea diferiţilor electroliţi trebue să fie, fireşte, diferit. In moleculele sărurilor, disocierea merge întotdeauna pe linia formării ionilor pozitivi de metal şi a ionilor cu sarcină negativă ai radicalului acid. De aceea sărurile pot fi definite drept combinaţii care dau în soluţie apoasă ioni de metal şi de radical acid.

Exemple:



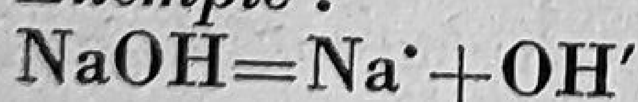
$KNO_3 = K^{\cdot} + NO_3'$
$MgCl_2 = Mg^{\cdot\cdot} + 2Cl'$



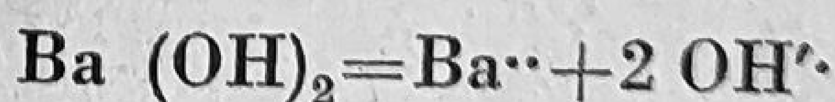
$Na_2SO_4 = 2Na^{\cdot} + SO_4''$
$MgSO_4 = Mg^{\cdot\cdot} + SO_4''$

In moleculele bazelor, dintre cele două legături ale oxigenului — cu metalul şi hidrogenul — prima este mult mai polară. De aceea, la disociere, se formează ionii de metal încărcaţi pozitiv şi ionii de hidroxil (OH') încărcaţi negativ. Astfel, bazele pot fi definite drept combinaţii care dau în soluţie apoasă ioni de hidroxil.

Exemple:



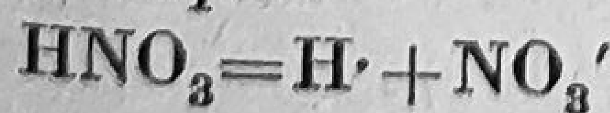
$NaOH = Na^{\cdot} + OH'$



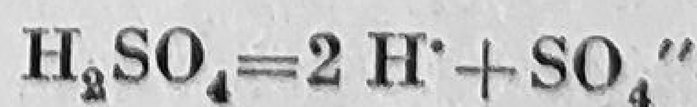
$Ba\ (OH)_2 = Ba^{\cdot\cdot} + 2\ OH'$

In fine, în moleculele acizilor, cea mai polară este legătura de hidrogen. Disocierea lor are loc, de aceea, cu formarea ionilor de hidrogen (pozitivi) şi radicalii lui acizi (negativi). Aceşti radicali pot fi diferiţi, caracterul lor comun fiind formarea de ioni de hidrogen în soluţie apoasă. Prin urmare, *acizi se numesc combinaţiile care dau în soluţiile apoase ioni de hidrogen.*

Exemple:



$HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3'$



$H_2SO_4 = 2\ H^{\cdot} + SO_4''$

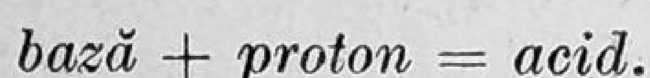
1. Ionul de hidrogen (adică protonul ca atare) se leagă în soluție imediat cu o moleculă de apă, dând ionul complicat de *oxoniu*, H_3O^+. Acesta, ca și toți ceilalți ioni obișnuiți, poate desigur să se hidrateze și mai departe. De aceea sarcina lui în soluție se notează de obiceiu nu prin semnul plus, ci printr'un punct ($H_3O^{\cdot}$). Formarea ionului de oxoniu joacă un mare rol în procesul de disociere a acizilor însăși, fiind cauza principală a trecerii structurii polare a moleculei acide în cea ionică. Prin urmare, procesul disocierii în ioni, de exemplu al moleculei HCl, s'ar putea exprima pentru mai multă preciziune prin ecuația $H_2O + HCl = H_3O^{\cdot} + Cl'$. Dar aceasta nu este absolut necesar, deoarece în felul obișnuit de notare, ionul de hidrogen se înțelege ca hidratat ($H^{\cdot}$, și nu H^+).

2. Definiția de mai sus a acizilor, bazelor și sărurilor este din punctul de vedere al teoriei lui Arrhenius, aplicabilă numai în cazul soluțiilor apoase. Pentru a putea lua în considerație caracterul chimic al substanțelor cercetate și în mediile neapoase, Brönsted (1923) a prelucrat teoria electroliților pe baza definițiilor următoare:

acizii — substanțe care eliberează protoni;

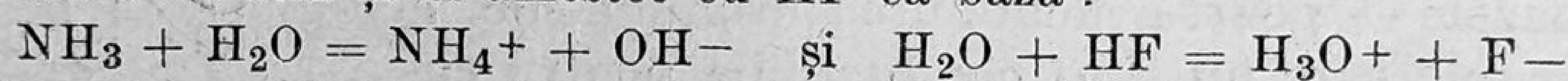
bazele — substanțe care recepționează protoni.

Proporția dintre acid și bază este dată — după Brönsted — prin următoarea schemă:



bază + proton = acid.

Intr'un sistem din două substanțe, capabile să reacționeze cu protonul, în calitate de bază funcționează întotdeauna aceea care îl leagă mai solid, adică substanța care se caracterizează printr'o mai mare afinitate cu protonul. De exemplu, în direcția $NH_3 - H_2O - HF$, afinitatea cu protonul scade. De aceea, în amestec cu amoniacul, apa funcționează ca acid și în amestec cu HF ca bază:



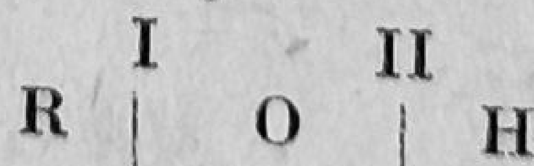
$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^- \quad \text{și} \quad H_2O + HF = H_3O^+ + F^-$$

Dacă pentru acizi, teoria lui Brönsted coincide complet cu cea obișnuită și este doar o generalizare asupra soluțiilor neapoase, în cazul bazelor trebue privită sub alt aspect. Astfel, NaOH este, după Brönsted, o bază, nu fiindcă ea este capabilă de a elibera un ion de hidroxil,ci fiindcă acest ion de hidroxil este capabil de a recepționa un proton (cu formarea moleculei H_2O). Prin urmare baza nu este NaOH, ci ca atare, în întregime, tocmai ionul OH^-.

Deoarece, pentru apă are loc echilibrul $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$, orice schimbare de concentrație a unuia din acești doi ioni trebue neapărat să fie însoțită de o schimbare echivalentă de concentrație a celuilalt. De aceea, în soluții apoase, ambele teorii — și cea a lui Arhenius și cea a lui Brönsted — duc, din punct de vedere practic, la aceleași rezultate.

Precum s'a mai amintit, caracterul disocierii electrolitice a unei molecule oarecare este determinat dinainte, în mare măsură, prin polaritatea legăturilor de valență. Dar polaritatea legăturii între anumite elemente nu este o proprietate invariabilă a acestora, ci depinde, mai mult sau mai puțin, și de alte elemente, legate cu fiecare din cele date. De exemplu, polaritatea legăturii hidrogenului cu oxigenul, în combinațiile de tip ROH, se schimbă esențial în funcție de natura chimică a atomului sau al radicalului R. Dacă acesta se caracterizează prin proprietăți metalice foarte pronunțate, legătura dintre el și O este pronunțat polară (inclusiv până la trecerea în tipul ionic), însă legătura O—H este în acest caz puțin polară. Dimpotrivă, dacă atomul sau radicalul R posedă proprietăți foarte pronunțate de metaloid, legătura dintre el și oxigen va fi puțin polară, însă legătura O—H devine foarte pronunțat polară. Se poate spune cu oarecare aproximație, că felul fiecărei dintre aceste două legături este determinat de ușurința cu care atomul de oxigen va atrage electronii dela R și H.

Din cele expuse urmează că disociația combinațiilor de tip ROH poate, în general, să aibă loc în două direcții:



In primul caz vom avea o bază, în al doilea un acid. Predominarea unui anumit fel de disociaţie depinde de polaritatea relativă a legăturilor R—O şi O—H. De exemplu : Na este mult mai metalic decât hidrogenul şi de aceea disocierea NaOH se petrece în mod practic numai după tipul I. Dimpotrivă, în acidul azotic ($HONO_2$) radicalul NO_2 are caracter de metaloid cu mult mai pronunţat decât hidrogenul şi disocierea lui decurge în mod practic numai după tipul II.

Ce se va întâmpla în cazul când R va fi, din punct de vedere chimic, mai puţin diferit de hidrogen? Este evident că atunci ambele legături, după tipurile respective, se vor asemăna între ele. Aici, prin urmare, va trebui să ţinem seama nu numai teoretic, dar şi în mod practic de posibilitatea disocierii în ambele direcţii. Combinaţiile de acest fel, capabile în aceleaşi condiţiuni de a desprinde şi ionii de hidrogen şi cei de hidroxil, se numesc *amfotere*. Predominarea unui anumit fel de disociere a combinaţiilor amfotere va depinde evident de polaritatea ambelor legături examinate.

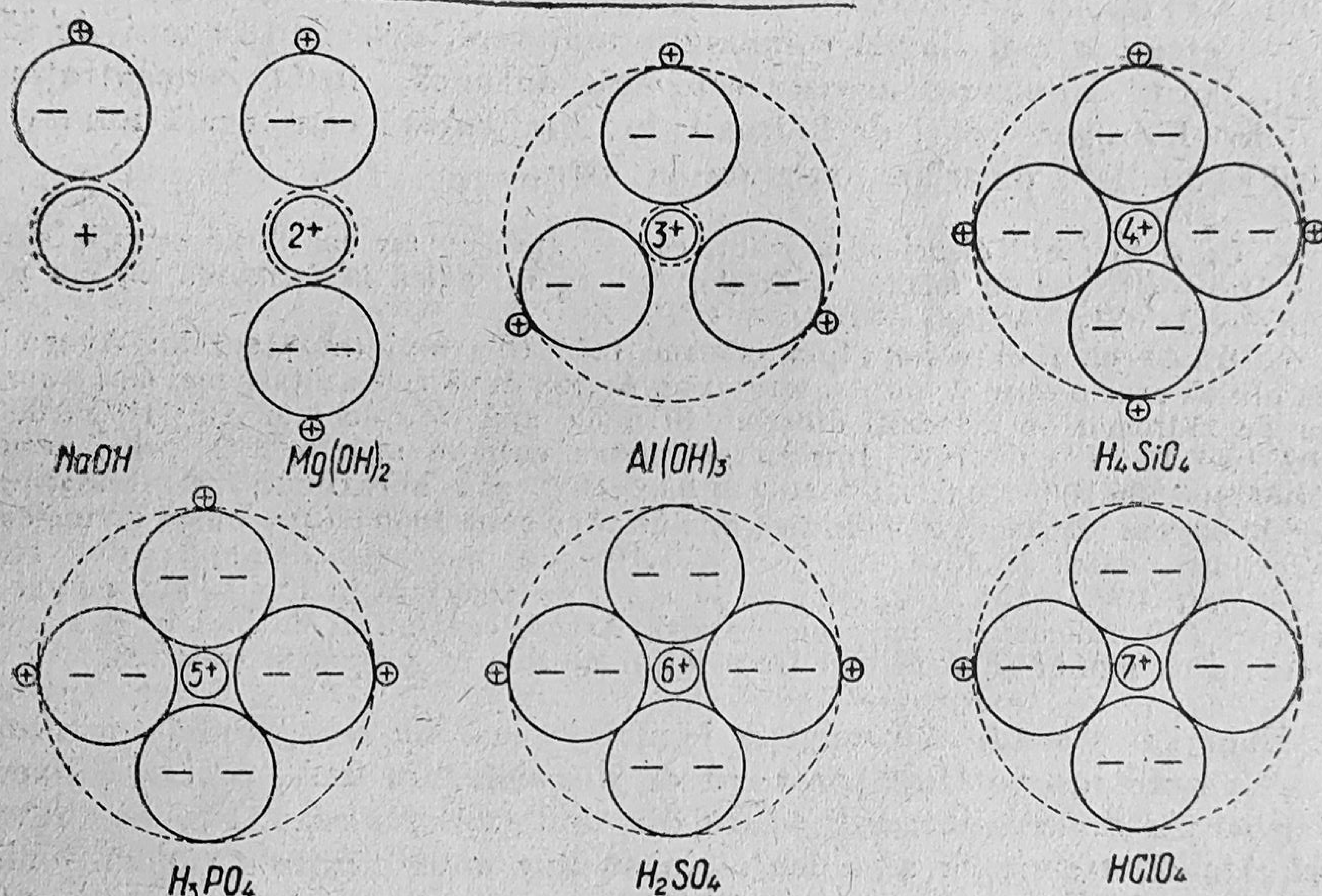


Fig. 116. — Caracterul disocierii în funcţie de sarcină şi raza R.

Plecând dela teoriile simplificate ale lui Kossel despre formarea, în toate cazurile, a legăturilor ionice, se poate urmări în mod foarte clar dependenţa caracterului disocierii combinaţiilor de tipul ROH de sarcina electrică şi de raza R. Schemele din fig. 116 se referă la derivaţiile elementelor din perioada a 3-a, dela sodiu până la clor. Cu liniile punctate sunt însemnate disocierile observate prin experienţă.

Forţele de atracţie dintre două particule de sarcină contrarie sunt cu atât mai mari, cu cât este mai mare sarcina fiecăreia dintre ele şi mai mică raza acesteia. Graţie dimensiunilor lui infime, ionul de hidrogen în NaOH şi $Mg(OH)_2$ este mai solid legat de oxigen decât ionul metalului, neţinând chiar

seama de sarcina importantă a magneziului. Din cauza aceasta, ambele substanțe se disociază după tipul bazelor. Din cauza măririi ulterioare a sarcinii lui R și micșorării razei lui, dacă trecem la aluminiu, ambele legături capătă aproximativ același caracter și de aceea Al $(OH)_3$ este un electrolit tipic amfoter. In fine, la ultimele patru combinații, în urma unei măriri și mai pronunțate a sarcinii lui și a micșorării razei lui, legătura dintre hidrogen și oxigen devine acum cu mult mai puțin solidă și ele se disociază toate după tipul acid.

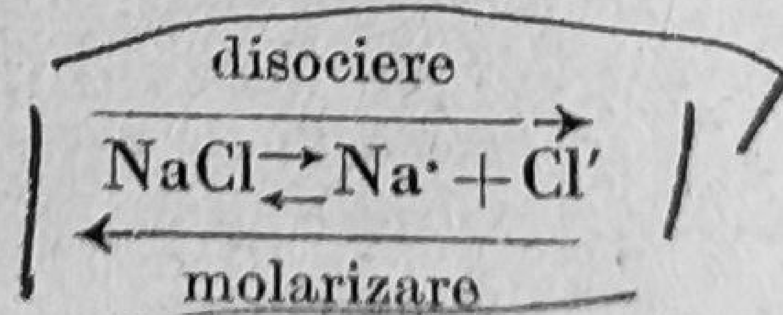
După cum rezultă din toate cele expuse mai sus, în mod *teoretic*, caracterul amfoter este o proprietate comună a electroliților de tip ROH. Totuși probabilitatea disocierii într'o direcție oarecare, determinată prin caracterul relativ al legăturilor, este în multe cazuri atât de diferită, încât noi putem să ne bazăm în mod practic numai pe una din ele. Astfel, împărțirea combinațiilor de tip ROH în două clase opuse — bazele și acizii — care s'a schițat încă la sfârșitul veacului XVIII, își păstrează într'o oarecare măsură însemnătatea.

Apa este cea mai simplă combinație amfoteră, disociind în ioni de $H^{\cdot}$ și de OH'. Totuși, disocierea aceasta este atât de mică, încât concentrația ionului de hidrogen ca și de hidroxil în apa curată este egală numai cu $1/10\,000\,000 = 10^{-7}$ dintr'un ion-gram la litru.

3. Ca și în cazul disocierii acizilor, cea a apei nu are loc după ecuația simplă $H_2O = H^{\cdot} + OH'$, ci cu formarea ionului de oxoniu, adică la formarea lui iau parte două molecule: $H_2O + H_2O = H_3O^{\cdot} + OH'$.

4. Stiind că fiecare ion-gram conține $6{,}02 \,.\, 10^{23}$ ioni (numărul lui Avogadro), putem obține ușor o serie de date interesante. Astfel, după cele arătate mai sus, numărul ionilor de hidrogen (și hidroxil) dintr'un litru de apă este de $6{,}02 \,.\, 10^{23}/10\,000\,000 = 6{,}02 \,.\, 10^{23} \,.\, 10^{-7} = 6{,}02 \,.\, 10^{16}$. Intr'un milimetru cub de apă vor fi prin urmare: $6{,}02 \,.\, 10^{16}/100\,100\,100 = 6{,}02 \,.\, 10^{16} \,.\, 10^{-6} = 6{,}02 \,.\, 10^{10}$ sau aproximativ 60 miliarde de ioni de hidrogen. Mai departe, știind că într'un litru sunt $1000 : 18 = 55{,}56$ de molecule-gram de apă, adică $55{,}56 \,.\, 6{,}02 \,.\, 10^{23} = 335 \,.\, 10^{23}$ de molecule de apă; din relația $335 \,.\, 10^{23}/6{,}02 \,.\, 10^{16} = 556 \,.\, 10^{6}$ găsim că în stare de disociere în ioni avem numai una din fiecare 556 milioane de molecule de apă. Astfel, conținutul de ioni în apă curată este enorm ca număr și în același timp infim de mic ca proporție (relativ).

Experiența arată că proporția ionilor în apă nu se schimbă cu timpul. De aici rezultă că pe lângă procesul de disociere, are loc și procesul invers — de formare a moleculelor nedisociate din ioni (*molarizare*). O reacție inversă asemănătoare, trebue să aibă loc și în soluția unui electrolit: dacă ionii în mișcarea lor desordonată se ciocnesc, din ei poate să se formeze din nou molecule. Astfel, *disocierea electrolitică este un proces reversibil*; în fiecare moment dat, în urma ciocnirii ionilor, se formează molecule, iar în urma disocierii moleculelor, se formează ioni. Luând ca exemplu NaCl avem:



Dacă s'ar porni inițial dela molecule, atunci pe măsura descompunerii lor, vitesa disocierii se va micșora, iar vitesa de molarizare se va mări. Este evident că în urma acestor două procese se va stabili un echilibru și în unitatea de timp se vor forma tot atâtea molecule, câte se vor și desface.

Caracteristica cantitativă a stării de echilibru a electrolitului este dată de *gradul lui de disociere*, adică de raportul dintre numărul de molecule care s'au desfăcut în ioni și numărul total de molecule disolvate. Acest raport este des înmulțit cu 100 și în acest fel disocierea se exprimă în procente față de numărul total de molecule.

5. Valorile numerice ale gradelor de disociere se determină de obiceiu cu ajutorul măsurării conductibilității electrice a soluției, dar ele pot fi de asemenea găsite pe baza devierii electroliților dela legea Raoult-Van't Hoff în forma ei moleculară.

Exemplu : Folosindu-ne de coborîrea punctului de congelare, găsim gradul de disociere pentru NaCl în soluție, care conține la 1000 g apă o moleculă-gram din această sare (58,5 g). Cum s'a indicat în § 4, în mod normal, pentru o astfel de soluție, gradul de congelare ar fi trebuit să scadă cu $1,86^0$, în timp ce în realitate aceasta reprezintă o diferență de $3,36^0$. Deoarece pentru stabilirea gradului de disociere nu sunt importante numerele absolute de molecule disolvate și disociate, ci numai raportul dintre ele, raționamentul se simplifică simțitor. Presupunem că am disolvat 100 de molecule de NaCl, iar ele, în lipsa disocierii, ar trebui să indice o coborîre de $1,86^0$. In practică, această coborîre a fost mai mare, în raportul de $3,36 : 1,86 = 1,80$. Prin urmare, coborîrea găsită prin experiență corespunde aceleia care trebue să fie dată, nu de 100, ci de 180 de particule disolvate, adică din 100 de molecule luate s'a disociat în ioni o astfel de fracțiune încât în total s'au format 180 particule. Este ușor de observat că aceasta se întâmplă în cazul când din fiecare 100 de molecule disolvate, 80 se găsesc în stare de disociere în ioni, deoarece atunci avem 20 de molecule nedisociate, 80 ioni $Na^{\cdot}$ + 80 ioni Cl', adică în total 180 de particule. In acest fel gradul de disociere a NaCl în soluția dată va fi de 0,80, adică sunt disociate 80% din toate moleculele disolvate.

Schimbarea concentrației soluției va influența în mod diferit procesele de disociere și molarizare. Deoarece asupra primului influențează numai particulele de apă care se găsesc în apropierea directă a moleculei electrolitului (o cantitate suficientă de apă se găsește și în soluțiile concentrate) diluarea nu are o influență esențială asupra vitesei de disociere. Dimpotrivă, vitesa de molarizare se micșorează atunci vizibil, deoarece ea depinde de numărul ciocnirilor între ioni de sens contrar, care se va micșora odată cu diluarea soluției. Astfel, echilibrul se deplasează și gradul de disociere al electrolitului, la diluarea soluției, se va mări. Prin urmare, vorbind de gradul de disociere al electroliților, este necesar de a indica în același timp concentrația respectivă a soluției.

Lucrând cu soluții de electroliți, este de obiceiu mult mai comod de a ne folosi de așa numitele concentrații *normale*. *Normală* (1,0 *N*) *este numită soluția care conține la litru 1 gram-echivalent din substanța disolvată.* Greutățile de gram-echivalent sau, cum mai sunt denumite, greutățile normale se găsesc împărțind greutatea moleculară a electrolitului la numărul legăturilor de valență dintre ionii care formează molecula lui. De exemplu, greutățile normale ale HNO_3, $Ba(OH)_2$ $Al_2(SO_4)_3$ sunt egale cu M, $M/2$ și $M/6$. Avantajul fundamental al acestui procedeu de redare a concentrației electroliților, față de altele, constă în faptul că la o aceeași normalitate a soluțiilor, o leșie oarecare, de exemplu, va reacționa cu un acid oarecare în volum egale. In privința notărilor, toată expunerea de mai sus (§ 2) cu privire la soluțiile molare se referă în întregime și la soluțiile normale.

Exerciţii : 1. Câte g H_2SO_4 vor fi într'un litru de soluţie decinormală a acestuia?

2. Câţi cm^3 dintr'o soluţie 0,5 N de KOH trebue întrebuinţată pentru reacţia cu 10 cm^3 de soluţie 2,0 N de HCl?

3. Câţi cm^3 de soluţie 0,5 N se poate prepara din 5 g NaOH?

La o concentraţie normală egală a soluţiilor, diferiţi electroliţi vor disocia, în genere, în mod deosebit. Cele mai simple sunt raporturile pentru săruri, acolo unde legătura metalului cu radicalul acid are de obiceiu caracterul ionic. Totuşi şi aici, în anumite cazuri, condiţiile pentru disociere pot fi diferite. De exemplu, molecula NaCl este constituită din ioni cu o singură sarcină, pe când molecula $MgSO_4$ este constituită din ioni cu două sarcini. Este evident că în al doilea caz, forţele de atracţie dintre ioni trebue să fie mai mari. De aici reiese că, la toate celelalte condiţiuni egale, gradul de disociere al stării constituite după tipul $\overset{++--}{MX}$, va fi mai mic decât cel care corespunde tipului $\overset{+-}{MX}$. Sărurile de tip $\overset{++-}{MX_2}$ şi $\overset{+--}{M_2X}$ (de exemplu $MgCl_2$ şi Na_2SO_4) vor ocupa o anumită situaţie intermediară.

Gradele de disociere (α) în soluţii 0,1 N

Electroliţi	α	în %	Electroliţi	α	în %
Săruri :			*Acizi*		
de tip $\overset{+-}{MX}$ . . .	0,80—0,90	80—90	CH_3COOH . . .	0,014	1,4
de tip $\overset{++-}{MX_2}$ . . .	0,70—0,80	70—80	H_2CO_3	0,0017	0,17
„ „ $\overset{+--}{M_2X}$ . . .			HCN	0,0001	0,01
„ „ $\overset{++--}{MX}$ . . .	0,35—0,45	35—45	H_2O	2 . 10^{-9}	2 . 10^{-7}
Acizi :			*Baze* :		
HNO_3, HCl . . .	0,90—0,95	90—95	KOH. NaOH . .	0,90—0,95	90—95
H_2SO_4	0,60	60	$Ba(OH)_2$	0,77	77
			NH_4OH	0,014	1,4

In tabela de mai sus sunt comparate gradele de disociere ale sărurilor de tip diferit, determinate direct din experienţă. Această tabelă conţine date pentru anumiţi acizi şi anumite baze, din care se vede că diferiţii reprezentanţi ai ambelor clase disociază în mod forte diferit. In timp ce de exemplu, acidul azotic în soluţie decinormală este ionizat aproximativ până la 90%, acidul acetic, carbonic şi acidul cianhidric disociază, în aceleaşi condiţiuni, numai într'o proporţie cu totul neînsemnată, dar totuşi de câteva ori mai puternic decât apa, care este, pentru comparaţie, de asemenea pusă în tabelă. Tot astfel şi baza diluată — hidratul de amoniu trecut şi el în tabelă — ionizeązā mai puternic decât apa.

Electroliţii disociaţi în condiţiile arătate, în proporţie de 30% şi mai mult, sunt numiţi de obiceiu electroliţi *puternici*, cei disociaţi în limită de aproximativ

30%,...5%, electroliţi *mijlocii*, iar cei mai puţin disociaţi, electroliţi *slabi*. Cum se vede din datele de mai sus, toate sărurile (cu unele rare excepţii care vor fi indicate în paragrafele respective ale cursului) sunt electroliţi puternici.

6. Mai jos, drept exemplu, sunt date gradele de disociere găsite prin experienţă a unor electroliţi, în soluţiile lor de diferite concentraţii normale (C).

Electrolit \ C	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
HCl	92,0	94,4	97,2	98,1	99,0
KCl	86,0	88,9	94,1	95,6	97,9
$Mg\ Cl_2$	76,5	80,3	88,3	91,0	95,5
K_2SO_4	72,2	77,1	87,2	90,5	95,4
$Mg\ SO_4$	11,9	50,6	66,9	74,0	87,3
CH_3COOH	1,4	1,9	4,2	6,0	12,4

După cum se vede din aceste date, pe măsura diluării soluţiei, gradul de disociere se măreşte cu atât mai vizibil cu cât este mai slab electrolitul examinat.

7. Cu toate că gradul de disociere a electrolitului creşte cu diluarea soluţiei, aceasta înseamnă că simultan creşte întotdeauna şi numărul ionilor în unitatea de volum. Creşterea gradului de disociere măreşte acest număr, însă pe de altă parte însăşi mărirea volumului soluţiei îl coboară. De aici reiese că până la un anumit grad de diluare, rolul predominant îl joacă primul factor şi concentraţia ionilor se măreşte, iar la adăugarea ulterioară de apă, concentraţia începe să se micşoreze mereu mai mult, cu toate că gradul de disociere se măreşte. De aceea, cele mai avantajoase soluţii din punct de vedere al concentraţiei ionilor, sunt acelea cu o anumită concentraţie medie. De exemplu în cazul HCl şi H_4SO_2, astfel de soluţii vor fi respectiv cele de 20 şi 30%.

8. Gradele de disociere ale electroliţilor *puternici*, determinate direct pe baza experienţei, sunt numai aparente, în sensul că ele nu corespund gradelor reale de disociere în ioni a moleculelor corespunzătoare. O asemenea nepotrivire este determinată de existenţa unei reacţii importante a ionilor între ei, care se manifestă esenţial tocmai în soluţiile electroliţilor puternici (unde sunt mulţi ioni) şi influenţează într'un anumit fel rezultatele determinărilor experimentale a gradelor de disociere (micşorându-le). Dacă luăm în consideraţie această reacţie, atunci se arată că în soluţiile diluate, electroliţii puternici sunt disociaţi aproape în întregime (un timp s'a crezut chiar că sunt disociaţi complet). Dimpotrivă, pentru electroliţii *slabi* ale căror soluţii conţin relativ puţin ioni, o asemenea reacţie nu este mare şi gradele de disociere aparente coincid cu cele reale. Cu toată divergenţa dintre gradele de disociere reale şi cele aparente, care au loc la electroliţii puternici, noi putem totuşi să ne folosim de cele din urmă pentru caracterizarea comparativă a acizilor, bazelor şi sărurilor, deoarece gradele aparente de disociere sunt aproximativ proporţionale cu cele reale.

9. Gradul de influenţă a câmpurilor de forţă ale ionilor asupra diferitelor proprietăţi ale substanţelor diluate, poate fi sumar evaluat pe calea calculului aşa numitei *forţe ionice* a soluţiei. Aceasta se determină cu ajutorul expresiei:

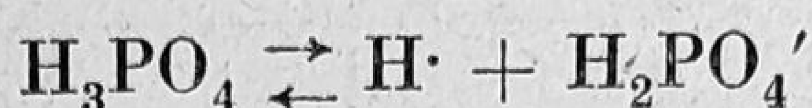
$$\mu = 1/2\,([A]\,v^2{}_A + [B]\,v^2{}_B + [C]\,v^2{}_C + \ldots)$$

adică reprezintă semisuma produselor dintre concentraţiile molare ale ionilor (A, B etc.) şi pătratele valenţelor lor (v). De exemplu, pentru soluţia 0,01 M $BaCl_2$ şi 0,1 M $NaNO_3$ vom avea simultan:

$$\mu = 1/2\,(0{,}01\cdot 2^2 + 0{,}02\cdot 1^2 + 0{,}1\cdot 1^2 + 0{,}1\cdot 1^2) = 0{,}13.$$

La calcularea forței ionice a soluțiilor electroliții puternici se socotesc disociați în întregime, iar pentru cei slabi se vor găsi în prealabil concentrațiile lor ionice după gradele de disociere corespunzătoare. In soluțiile care se caracterizează printr'o forță ionică egală, substanța disolvantă se găsește sub influența acțiunii aproximativ egale din partea câmpurilor de forță a particulelor înconjurătoare.

Pentru electroliții cu ioni polivalenți, este caracteristică *disocierea treptată*, care se observă cel mai bine la acizii polibazici. De exemplu, primul stadiu de ionizare a acidului fosforic va merge după schema:



$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'$$

Din cauza sarcinii negative a ionului H_2PO_4', desprinderea celui de al doilea ion de hidrogen este mult mai grea decât a celui dintâiu și de aceea al doilea proces de ionizare:



$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''$$

va decurge într'o măsură mult mai redusă. Dar cel din urmă hidrogen trebue să se desprindă dela un ion negativ cu 2 sarcini. De aceea al treilea proces de ionizare



$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4'''$$

aproape nu are loc în soluția acidului fosforic.

10. Asemănător disocierii acizilor polibazici decurge și disocierea bazelor poliacide. Totuși acest caz nu este atât de demonstrativ, deoarece marea majoritate a combinațiilor de acest fel este în mod practic insolubilă în apă. In ceea ce privește sărurile, pentru ele disocierea treptată nu este atât de caracteristică, totuși ele fac parte din această clasă de electroliți.

Deoarece disocierea electrolitică reprezintă un proces reversibil, care duce la stabilirea echilibrului, ea trebue să se supună legii acțiunii maselor. De aceea de exemplu pentru CH_3COOH la temperatura dată, se capătă:

$$\frac{[CH_3COO'][H^{\cdot}]}{[CH_3COOH]} = K$$

Constanta de echilibru K va caracteriza în acest caz descrierea electrolitică a CH_3COOH și se numește de aceea *constanta de disociere*. Cu cât valoarea ei este mai mare, cu atât este, prin urmare, mai pronunțată ionizarea combinației examinate. Deoarece constanta de disociere nu se schimbă cu schimbarea concentrației soluției, ea dă o caracteristică mai generală a electrolitului decât gradul de disociere. Acest fapt este just însă numai pentru electroliți slabi, ale căror soluții conțin relativ puțini ioni liberi. Dimpotrivă, la electroliții puternici începe să se manifeste vizibil reacția electrostatică dintre ioni și ca rezultat al acesteia asistăm la o deviere dela legea acțiunii maselor cât și la schimbarea mărimii K pentru diluarea soluției. De aceea, în tabela de mai jos, constantele de disociere sunt date numai pentru unii electroliți mai slabi. Din compararea mărimilor lor, pentru primul, al doilea și al treilea hidrogen (K_1, K_2, K_3) al acidului fosforic, se vede cât de mult se manifestă, la disocierea consecutivă, mărirea sarcinii particulei ce disociază.

Constantele de disociere la temperatura obişnuită

Electroliţi		K	Electroliţi	K
H_3PO_4	K_1	$8 \cdot 10^{-3}$	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$
H_3PO_4	K_2	$1 \cdot 10^{-7}$	HCN	$7 \cdot 10^{-10}$
H_3PO_4	K_3	$3 \cdot 10^{-12}$		
H_2CO_3	K_1	$4 \cdot 10^{-7}$	H_2O	$2 \cdot 10^{-16}$
H_2CO_3	K_2	$5 \cdot 10^{-11}$		
H_2O_2	K_3	$2 \cdot 10^{-12}$	NH_4OH	$2 \cdot 10^{-5}$

11. Constanta totală de disociere a unui acid polibazic este egală cu produsul constantelor ei separate. De exemplu, pentru H_3PO_4, conform datelor din tabelă, se obţine următoarea mărime:

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^3\,[PO_4''']}{[H_3PO_4]} = K_1 . K_2 . K_3 = 2 . 10^{-21}$$

12. Mai jos sunt comparate mărimile constantelor de disociere secundare (după schema $MX' \rightleftarrows M^{\cdot} + X''$ sau $MX^{\cdot} \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + X'$) pentru câţiva electroliţi puternici.

H_2SO_4	Na_2SO_4	Ag_2SO_4	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
$1 . 10^{-2}$	$2 . 10^{-1}$	$5 . 10^{-2}$	$3 . 10^{-2}$	$2 . 10^{-1}$	$5 . 10^{-1}$	$1 . 10^{-1}$	$6 . 10^{-2}$

După cum se vede din cifrele din tabelă, ionii HSO_4', $NaSO_4'$ etc, se caracterizează ca electroliţi de tărie medie.

Pentru $FeCl_3$ au fost obţinute următoarele valori ale constantelor consecutive de disociere:

$$\frac{[FeCl^{\cdot}{}_2]\,[Cl']}{[FeCl_3]} = 25 \quad \frac{[FeCl^{\cdot\cdot}]\,[Cl']}{[FeCl^{\cdot}{}_2]} = 8 . 10^{-1} \quad \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\,[Cl']}{[FeCl^{\cdot\cdot}]} = 2 . 10^{-1}$$

Aceste date se referă la soluţiile cu o forţă ionică egală cu unitatea. Compararea lor cu constantele consecutive de disociere ale acidului fosforic, arată că cele din urmă diferă una de alta incomparabil mai mult. Astfel, disocierea consecutivă a $FeCl_3$, este cu mult mai puţin evidentă decât în cazul H_3PO_4.

13. La schimbarea temperaturii, constantele de disociere ale electroliţilor se schimbă într'o măsură mai mică sau mai mare. Drept exemplu se dau mai jos datele referitoare la dependenţa faţă de temperatură t) a primei constante de disociere (K_1) a acidului carbonic.

t	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°
$K_1 10^7$ ..	2,65	3,43	3,80	4,15	4,45	4,71	5,06	5,16

14. Dacă notăm concentraţia molară a electrolitului care disociază în doi ioni prin C şi gradul lui de disociere prin α, concentraţia fiecăruia dintre ioni va fi egală cu αC şi concentraţia moleculelor nedisociate va fi $(1 - \alpha)\,C$. Prin urmare, după legea acţiunii maselor, avem:

$$\frac{\alpha C . \alpha C}{(1 - \alpha) . C} = K \quad \text{sau} \quad K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}\,C$$

Această expresie, numită de obiceiu *legea diluării,* leagă gradul cât şi constanta de disociere şi permite să se calculeze o mărime cu ajutorul celeilalte; ca exemplu, sunt redate mai jos datele experimentale pentru acidul acetic:

C	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
α	0,124	0,060	0,042	0,019	0,014	0,0095
$K . 10^5$	1,80	1,82	1,83	1,85	1,85	1,82

Pentru calcule aproximative, pentru electroliţi slabi, putem să considerăm din

cauza valorii mici a lui α în soluții nu prea diluate, pe $1 - \alpha = 1$. Legea disolvării capătă astfel expresia: $K = \alpha^2 C$, de unde

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Ca exemplu, pornind din datele tabelelor de mai sus, dăm ambele calcule pentru acidul acetic:

1. $K = 0{,}014 . 0{,}014 . 0{,}1 = 0{,}0000196 = 1{,}96 . 10^{-5}$.

2. $\alpha = \sqrt{\frac{2 . 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}4 . 10^{-2} = 0{,}014$.

15. Cunoscând valoarea numerică a constantei de disociere a unui acid slab sau a unei baze, este ușor de a calcula concentrația ionilor de hidrogen (hidroxil) în soluția acestui acid. Pentru un astfel de calcul putem să ne folosim de formulele aproximative $[H^{\cdot}] = \sqrt{K . C}$ (respectiv $[OH'] = \sqrt{K . C}$. De exemplu, pentru soluția 0,1 N a acidului acetic, avem $[H^{\cdot}] = \sqrt{2 . 10^{-5} . 0{,}1} = 1{,}4 . 10^{-3} = 0{,}0014$ a unui ion-gram de hidrogen la litru.

Privitor la soluțiile diluate ale acizilor (și bazelor) puternice, putem, fără a greși, să socotim concentrația ionilor de hidrogen (hidroxil) egală cu concentrația totală normală a acidului (bazei).

16. Pentru a ilustra faptul că legea de diluare este complet inaplicabilă la disocierea electroliților puternici, dăm mai jos datele calculelor după această lege, pentru soluțiile de NaCl:

C	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
α	0,977	0,953	0,936	0,882	0,852	0,818
K	0,042	0,097	0,137	0,330	0,491	0,735

După cum se vede din aceste date, la schimbarea concentrației soluției, mărimea K *nu* rămâne constantă.

17. Imposibilitatea de a aplica legea acțiunii maselor la disocierea electroliților puternici, este o consecință directă a faptului că la enunțarea acestei legi (IV, § 3, 2) câmpurile de forță ale particulelor nu iau parte. Ea are astfel caracterul unei legi „ideale”, dar absolut juste numai în lipsa reacției intermoleculare (III, § 6), adică ea se arată direct aplicabilă numai la sisteme (de gaze, de soluții de neelectroliți și de electroliți slabi), în care reacția sumară a câmpurilor de forță a particulelor este destul de mică.

Incercările de a lărgi domeniul de aplicare a legii acțiunii maselor pe calea unei schimbări adecvate a aspectului ei, nu au dus la rezultate satisfăcătoare. Dimpotrivă, pentru înlocuirea formei obișnuite, spre a ieși din dificultate, acest fapt a devenit posibil odată cu examinarea legii concentrațiilor generale și determinate analitic (C) și prin concentrații *efective* (adică acelea care se manifestă în acțiune) a așa numitei *activități* (a). Legătura dintre aceste două mărimi este dată de expresia:

$$a = f . C$$

unde f reprezintă așa numitul *coeficient de activitate*. Acesta este o mărime care reflectă *sumar* toate reacțiile câmpurilor de forță, care au loc în sistemul dat. De aceea, sensul lui fizic nu se supune unei interpretări unilaterale și el rămâne în realitate un factor empiric (care înlocuește într'o oarecare măsură, pentru electroliții puternici, gradul de disociere din teoria clasică).

Coeficientul de activitate poate să fie determinat în oricare caz, prin câteva metode experimentale. Rezultatele unor asemenea determinări independente coincid de obiceiu. Valoarea numerică a coeficientului de activitate a substanței disolvate depinde de concentrația soluției, de compoziția ei, de temperatură, etc. Caracterul aproximativ al unei asemenea dependențe f față de forța ionică (9) pentru soluțiile diluate ale electroliților puternici (care se consideră complet disociate), este arătat în fig. 117. Inclinările mai pronunțate ale curbelor, pentru ioni cu multe sarcini, corespund în tratarea clasică unor grade mai reduse de disociere a electroliților, în comparație cu tipul $\overset{+}{M}\overset{-}{X}$. In soluții concentrate (și de asemenea în sisteme neapoase), mărimile coeficientului de activitate

depășesc deseori unitatea. Ca un exemplu bun pot să servească mărimile coeficientului de activitate a NaOH, redate mai jos, pentru concentrațiile molare mai mari ale soluțiilor acestuia :

M	5	10	15	20	25
f	1,07	3,27	9,79	19,4	28,2

Meritul principal al metodei activităților (Lewis 1923), constă în faptul că ea permite aprecieri cantitative mai generale și mai exacte ale diferitelor proprietăți ale soluțiilor de electroliți puternici decât pe baza teoriei clasice a disocierii electrolitice. Totuși, din cauza naturii empirice a însuși coeficientului de activitate, această tratare are un caracter formal și contribue destul de puțin la înțelegerea esenței fenomenelor. Deoarece, pe măsura măririi concentrației, particularitățile individuale ale diferitelor particule, încep să fie din ce în ce mai pronunțate, generalizările necesare (de exemplu forța ionică) sunt posibile numai în cazul soluțiilor diluate și la acest domeniu al soluțiilor diluate se și mărginește deocamdată, în mod practic, aplicarea largă a metodei activităților.

Folosindu-ne de faptul că, pentru un electrolit slab constanta de disociere este, pentru o temperatură dată, o mărime constantă, noi putem să influențăm indirect asupra concentrației ionilor lui în soluție. La aceasta se recurge des, în practica chimică, în deosebi pentru coborîrea concentrației ionilor de hidrogen sau hidroxil, adică a acidității sau a alcalinității mediului.

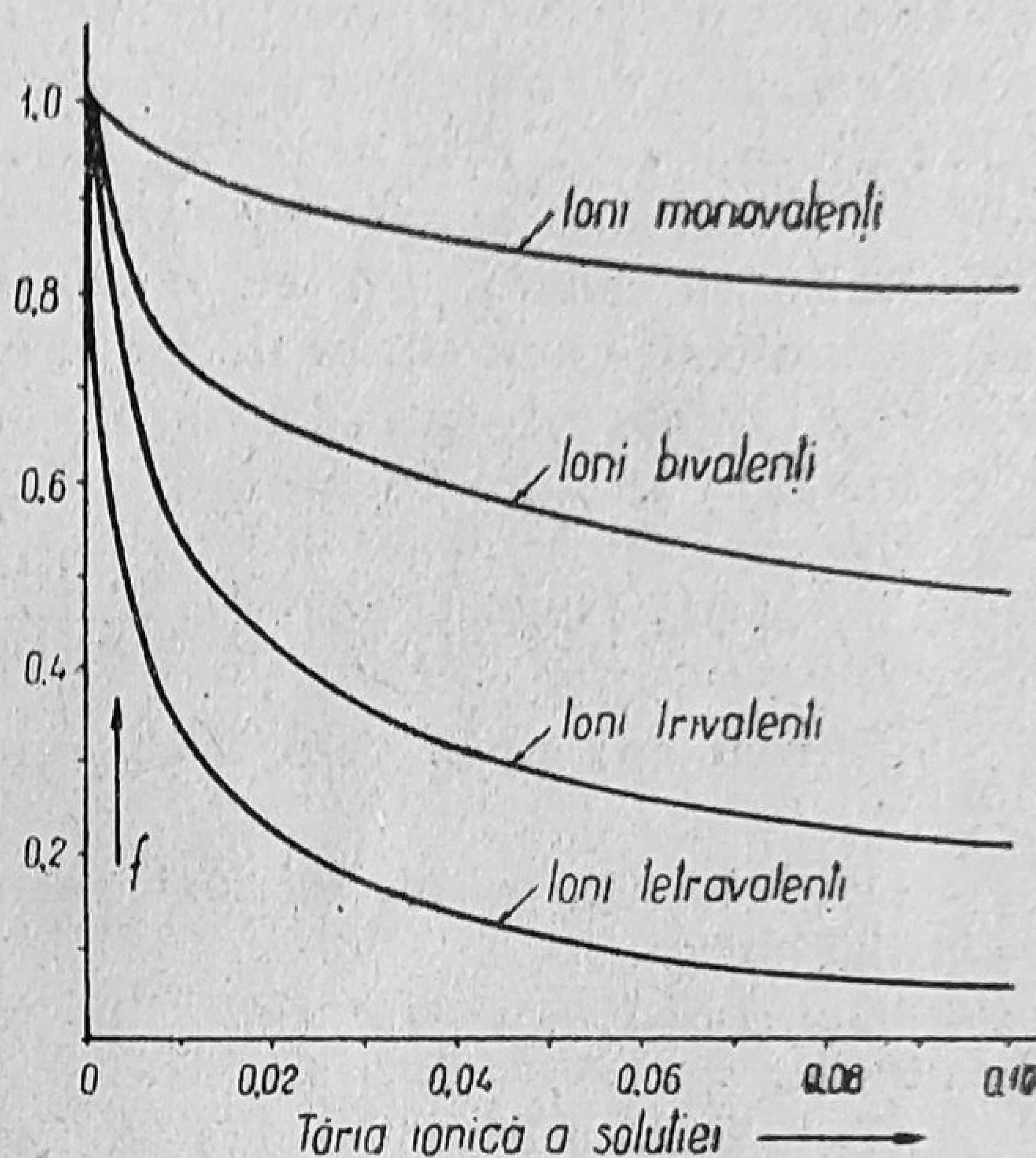


Fig. 117. — Coeficienții medii de activitate

Dacă vrem, de exemplu, să micșorăm aciditatea soluției acidului acetic, avem :

$$\frac{[CH_3COO'][H^\cdot]}{[CH_3COOH]} = K$$

Dacă s'ar mări în mod artificial concentrația ionilor CH_3COO', din cauza constanței lui K, concentrația ionilor de hidrogen va trebui să scadă. Mărirea concentrației ionilor CH_3COO' poate fi atinsă foarte simplu : pentru aceasta trebue numai adăugat la soluție o sare a acidului acetic, de exemplu CH_3COONa. Deoarece aceasta este foarte disociabilă, ea va da mulți ioni de CH_3COO' și aciditatea mediului se va micșora vizibil. In același fel, adăugând la soluția hidratului de amoniu o sare oarecare de amoniu, de exemplu NH_4Cl, se micșorează concentrația ionilor OH', adică alcalinitatea soluției.

18. Concentrația ionilor de hidrogen (hidroxil) într'o soluție de acid (bază) slab în prezența sărurilor ei, se poate calcula după următoarea formulă aproximativă : $[H^\cdot] = KC/a$ (pentru bază $[OH'] = KC/a$), unde K = constanta de disociere, C = concentrația acidului (bazei) și a = concentrația sării. De exemplu, pentru o soluție de acid acetic 0,1 N, care conține în același timp 1/100 din greutatea normală ($N = M = 82$) CH_3COONa la litru, concentrația ionului de hidrogen va fi egală cu $[H^\cdot] = 0{,}1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}/0{,}01 = 2 \cdot 10^{-4}$, adică 0,0002 de ioni-gram la litru. Deoarece aceeași soluție 0,1 N acid acetic conține, în lipsa sării 0,0014 ioni-gram de hidrogen, vedem că adăugarea chiar și a unei cantități atât de mici de sare, cum este 0,8 g la un litru, provoacă coborîrea concentrației ionilor de hidrogen de șapte ori.

La aplicarea legii acțiunii maselor la disocierea apei, avem :

$$\frac{[H^{\cdot}]\,[OH']}{[H_2O]} = K \quad \text{sau} \quad [H^{\cdot}]\,[OH'] = [H_2O]$$

Notând $K\,[H_2O]$ prin K_w, căpătăm $[H^{\cdot}]\,[OH'] = K_w$. Mărimea K_w arată, prin urmare mărimea produsului concentrației ionilor de hidrogen și hidroxil în apă și de aceea se numește *produsul ionic al apei.* Valoarea lui numerică se poate găsi ușor, deoarece K și $[H_2O]$ sunt cunoscute : constanta de disociere a apei (K) este egală cu $1{,}8 \,.\, 10^{-16}$, însă concentrația moleculelor ei nedisociate este în mod practic (în urma disocierii minimale) constantă și poate fi considerată ca egală cu numărul global de molecule-gram de apă într'un litru, adică $1000 : 18 = 55{,}56$. Prin urmare, K_w, adică $1{,}8 \,.\, 10^{-16} \,.\, 55{,}56 = 1 \,.\, 10^{-14}$.

Produsul ionic al apei reprezintă o mărime deosebit de importantă, deoarece el permite să găsim, pentru o soluție apoasă oarecare, concentrația de OH' la o concentrație cunoscută de $H^{\cdot}$ și invers. De exemplu, într'o soluție de acid acetic 0,1 N, concentrația ionilor de hidrogen este egală cu $1{,}4 \,.\, 10^{-3}$ ioni-gram la litru. Prin urmare în această soluție :

$$[OH'] = \frac{K_w}{[H^{\cdot}]} = \frac{1 \,.\, 10^{-14}}{1{,}4 \,.\, 10^{-3}} = \frac{10 \,.\, 10^{-15}}{1{,}4 \,.\, 10^{-3}} = 7{,}1 \,.\, 10^{-12}$$

Pentru apă pură vom avea evident $[H^{\cdot}] = [OH'] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$

19. Mărimea produsului ionic al apei crește odată cu creșterea temperaturii, în felul următor :

Temperatura (°C) . .	0	10	15	18	20	22	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$K_w \,.\, 10^{-14}$	0,13	0,36	0,58	0,74	0,86	1,00	1,27	1,89	3,80	5,95	12,6	21	34	52	74

De această mărire bruscă a lui K_w trebue ținut seamă la calculări asemănătoare celei de mai sus.

Folosindu-ne de produsul ionic al apei putem să exprimăm oricare *reacție a mediului* numai pe baza concentrațiilor ionilor de hidrogen. In soluția neutrală $[H^{\cdot}]$ (ea este deseori notată C_H), după cum s'a văzut mai sus, este egală

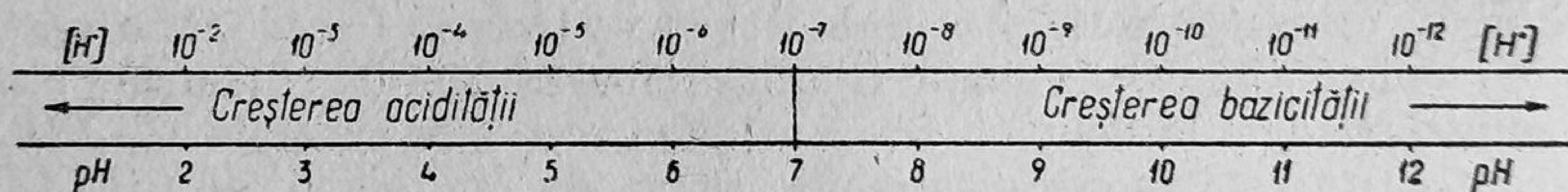


Fig. 118. — Schema notărilor reacției mediului.

cu 10^{-7}. Este evident că în soluție acidă ea este mai mare și în cea alcalină mai mică. Astfel, trecând dela mediul neutru la un mediu din ce în ce mai acid, C_H va deveni egal cu 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, etc. și invers, trecând la un mediu din ce în ce mai alcalin, vom avea $C_H = 10^{-8}$, 10^{-9}, 10^{-10}, etc.

Notarea numerică a reacției mediului se poate simplifica și mai mult, dacă s'ar lua ca bază așa numitul pH (*indicele de hidrogen*), care se determină prin corelația : $pH = -\log C_H$. Atunci mediul neutru se va caracteriza prin $pH = 7$, cel acid $pH = 6$; 5 ; 4 etc., cel alcalin prin $pH = 8$; 9 ; 10 etc. după cum se vede din figura 118.

Experimental este comod să determinăm reacția mediului cu ajutorul *indicatorilor* — substanțe, ce își schimbă culoarea în funcție de concentrația respectivă a ionilor H· și HO'. Cel mai bun indicator este *turnesolul*, care se colorează în roșu la un exces de H· (adică în mediu acid), iar la un exces de OH' (adică în mediu alcalin) în culoarea albastră, iar la mediul neutru în culoare violetă. Introducând în soluția de cercetat o hârtie de filtru îmbibată într'o soluție de turnesol (hâtie de turnesol), se poate în acest fel stabili caracterul mediului.

20. In afară de turnesol, se mai întrebuințează foarte des, în acest scop, încă două substanțe organice complexe : metilorange și fenolftaleină. Colorațiile acestor trei indicatori în funcție de reacția mediului, sunt indicate mai jos :

Indicator	Reacțiile mediului		
	acidă	neutră	alcalină
Turnesol	roșu	violet	albastru
Metilorange	roșu	galben	galben
Fenolftaleină	incolor	incolor	roșu-violet

Schimbarea colorației diverșilor indicatori are loc la diferite concentrații ale ionilor de hidrogen, ceea ce este foarte important pentru o analiză chimică, deoarece permite de a alege pe acel dintre ei, care este cel mai potrivit pentru condițiunile date. Astfel, schimbarea colorii turnesolului se observă aproximativ la pH = 7, la metilorange la pH = 4, la fenolftaleină la pH = 9.

21. La multe cercetări chimice este deosebit de importantă crearea unui mediu cu o mărime de pH determinată, care nu se schimbă vizibil în decursul experienței. Sistemele care corespund acestei condiții poartă denumirea de *soluții tampon*. De obiceiu ele conțin amestecuri de acizi slabi sau baze cu sărurile respective. Concentrația ionilor de hidrogen în asemenea soluții nu se schimbă aproape de loc la diluarea lor cu apa și de asemenea la adăugarea unor cantități mici de acizi și de leșii alcaline.

Există multe rețete de preparare a soluțiilor tampon. Amintim una din aceste rețete propuse recent. Lichidul inițial trebue să conțină 6,56 g Na_3PO_4, 3,28 g CH_3COONa și 2,64 g $NaBO_2$ la litru. Prin adăugarea, la 100 ml din acest lichid, de x ml 0,2 N HCl și la diluarea ulterioară până la 200 ml, se obține o soluție tampon în care concentrația ionilor de hidrogen de o aproximație până la ± 0,07 pH, satisface ecuația pH = 12,11 — — 0,108 x. Soluția tampon cu un pH = 7 poate să fie obținută ușor prin amestecarea în volume egale a soluțiilor bimolare de Na_2HPO_4 și KH_2PO_4.

Procesul disocierii electrolitului în ioni nu este legat, în majoritatea cazurilor, de degajare sau absorbție simțitoare de căldură. De aceea, mici variații de temperatură influențează de obiceiu în mică măsură acest proces. De regulă se observă o oarecare micșorare a gradului de disociere la încălzire (circa 0,05% pentru un grad Celsius).

O excepție dela această regulă o prezintă apa, deoarece disocierea ei decurge cu o importantă absorbție de căldură :



$$H_2O + 13{,}7\ \text{kcal} \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

De aceea *gradul de disociere al apei crește mult la încălzire*. Cu această împrejurare ne vom mai întâlni și în viitor, deoarece ea are o mare importanță pentru anumite reacții în soluții apoase.

22. O cheltuială de energie incomparabil mai mare, se cere pentru descompunerea moleculelor de apă în ioni liberi gazoşi.



$$(H_2O) + 373 \text{ kcal} = (H^+) + (OH^-).$$

Compararea acestei reacţii cu cea de mai sus, arată în modul cel mai evident rolul enorm pe care îl joacă, la ionizare, hidratarea ionilor.

§ 6. **Reacţii ionice**. Cele expuse în paragraful anterior arată că soluţia diluată a unui electrolit puternic, este compusă în cea mai mare parte din ioni liberi. Deoarece aceştia nu sunt legaţi direct de ionii cu semn contrar, fiecare din ei se caracterizează prin proprietăţi bine determinate, independent de forma combinaţiei în care acest ion s'a găsit iniţial. De exemplu, independent de acidul luat, ionii de hidrogen colorează hârtia de turnesol totdeauna în roşu şi dau soluţiei gustul acid, etc. De aceea, anumite proprietăţi ale soluţiei diluate dintr'un electrolit puternic, sunt în realitate suma proprietăţilor diferiţilor ioni care compun această soluţie.

In altă situaţie se găsesc soluţiile mai concentrate ale electroliţilor puternici şi soluţiile electroliţilor slabi. Aici se găseşte, în afară de ioni, o cantitate oarecare de molecule nedisociate, ale căror proprietăţi pot fi substanţial diferite de acelea ale ionilor liberi.

Una din proprietăţile ionilor cât şi moleculelor pe care o putem observa în mod direct este culoarea lor. Majoritatea ionilor sunt incolori, la acei însă, care, sunt coloraţi, culoarea serveşte deseori ca un important factor pentru caracterizarea lor. De exemplu, în toate soluţiile diluate care conţin ionul de cupru cu două sarcini electrice, observăm culoarea albastră caracteristică pentru el, pe când în soluţii mai concentrate, ca urmare a influenţei unui alt i on, culoarea sărurilor de cupru poate fi alta.

1. O bună ilustrare a celor spuse ne oferă $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ şi $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Prima substanţă este de culoare albastră, independent de diluarea soluţiei. A doua substanţă este verde în soluţie concentrată, dar pe măsura diluării, culoarea verde trece în coloarea albastră, proprie ionilor hidrataţi de cupru şi în soluţii destul de diluate, culoarea ambelor substanţe devine în mod practic aceeaşi.

Dacă s'ar amesteca soluţiile diluate a doi electroiliţi AX şi BY (A şi B = ioni pozitivi, X şi Y = ioni negativi) atunci, în general, lichidul va conţine pe toţi cei patru ioni posibili : A·, B·, X′ şi Y′. Găsindu-se într'o mişcare neîntreruptă şi dezordonată, ei pot să se ciocnească din timp în timp în diferite combinaţii :

1) A· + B·	3) A· + X′	5) A· + Y′
2) X′ + Y′	4) B· + Y′	6) B· + X′

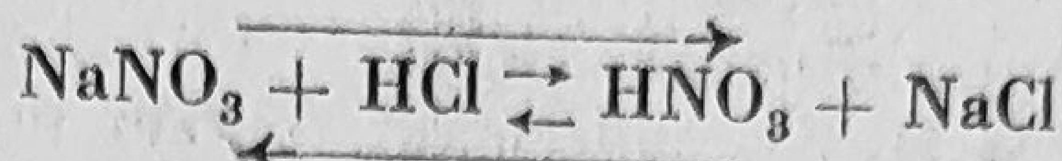
Din cauza sarcinilor similare, pentru ciocnirile după primele două tipuri nu se formează nicio nouă combinaţie. Dimpotrivă, la fiecare ciocnire după unul din celelalte tipuri poate să se formeze molecula respectivă : cazurile 3 şi 4 ne dau substanţele iniţiale, cazurile 5 şi 6 substanţe noi: AY şi BX. Posibilitatea formării în soluţie a fiecăreia dintre cele patru substanţe putem s'o punem în evidenţă cu ajutorul ecuaţiei :



$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX$$

care arată că independent de faptul dacă plecăm dela AX şi BY sau AY şi BX, se va stabili *una şi aceeaşi stare de echilibru.*

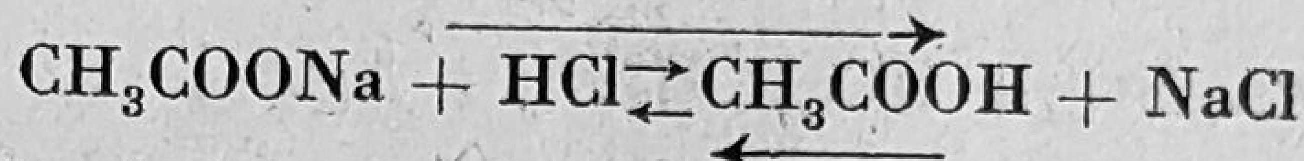
Situaţia de echilibru într'un astfel de sistem depinde de proprietăţile substanţelor ce se pot forma. Rolul principal îl va juca atunci gradul de posibilitate al apariţiei uneia oarecare dintre ele, probabilitate care este determinată de numărul respectiv de ciocniri dintre ionii respectivi. Dacă toţi cei patru ioni sunt conţinuţi în concentraţii aproximativ egale, după cum aceasta are loc de exemplu în sistemul



$$NaNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + NaCl$$

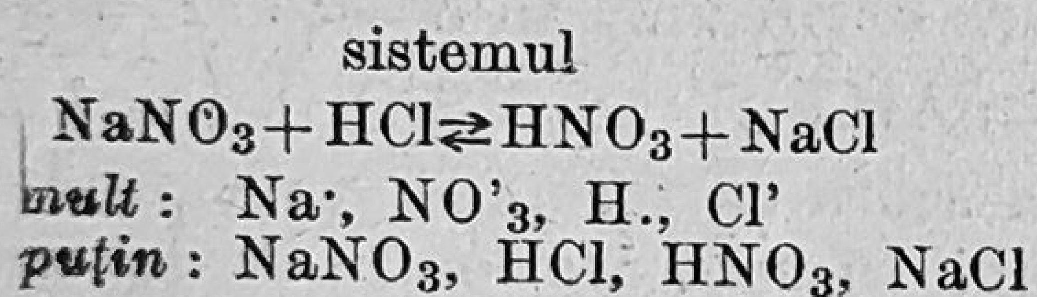
unde toţi componenţii reacţiei sunt disociaţi aproape în aceeaşi măsură, şansele de formare a fiecăreia dintre cele patru substanţe posibile vor fi aproximativ egale. Schematic aceasta este notat print'o lungime egală a săgeţilor în ecuaţia de mai sus.

Dacă una dintre substanţele care pot să se formeze prin reacţie este disociată mai slab decât altele, ionii respectivi se vor lega la formarea acesteia în molecule nedisociate, concentraţia ionilor în soluţie va deveni mai mică şi şansele pentru formarea substanţei, după reacţia inversă, se vor micşora. Ca rezultat, echilibrul se va deplasa în direcţia de formare a substanţei mai puţin disociate. Un astfel de caz va avea loc, de exemplu, dacă în loc de $NaNO_3$, s'ar lua sarea acidului acetic:



$$CH_3COONa + HCl \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl$$

Din cauza disociaţiei relativ slabe a acestui acid, concentraţia ionilor atât de CH_3COO', cât şi de $H^{\cdot}$, va fi mai mică. Prin aceasta se va micşora şi probabilitatea reacţiei inverse a acestora cu ionii $Na^{\cdot}$ şi Cl', fapt ce duce la formarea de CH_3COONa şi HCl. Comparând sistemul examinat cu cel precedent, avem:

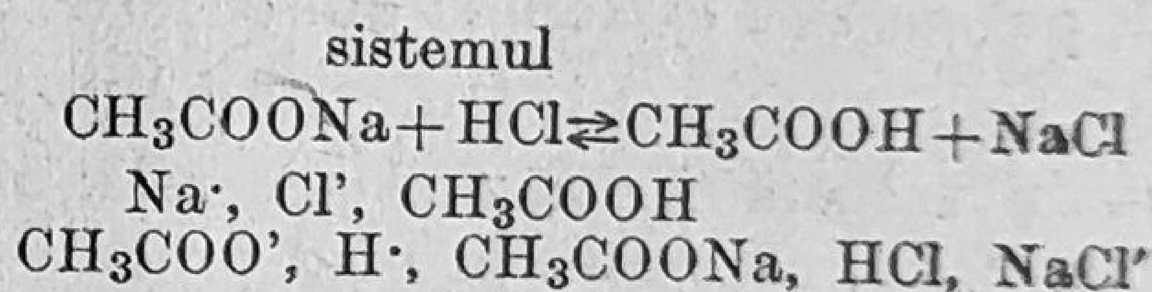


sistemul

$NaNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + NaCl$

mult: $Na^{\cdot}$, NO'_3, $H.$, Cl'

puţin: $NaNO_3$, HCl, HNO_3, NaCl



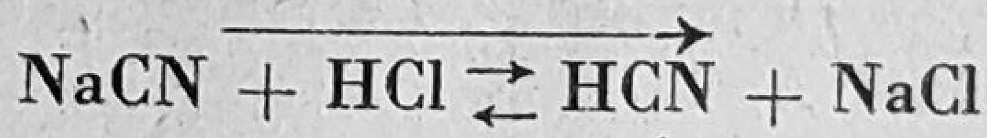
sistemul

$CH_3COONa + HCl \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl$

$Na^{\cdot}$, Cl', CH_3COOH

CH_3COO', $H^{\cdot}$, CH_3COONa, HCl, NaCl'

Dacă în loc de CH_3COONa luăm sarea acidului cianhidric, care este un acid foarte slab, echilibrul, în urma aceloraşi cauze, se va deplasa şi mai mult spre dreapta

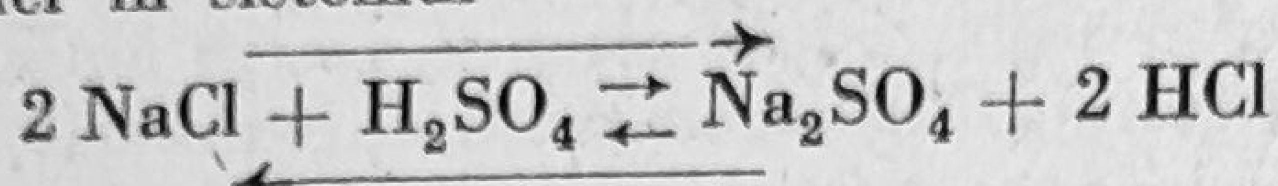


$$NaCN + HCl \rightleftarrows HCN + NaCl$$

Din cele examinate se poate trage concluzia deosebit de importantă: *reacţiile dintre ioni au loc în direcţia formării substanţelor ce disociază puţin*. Echilibrul ultimei reacţii este atât de puternic deplasat spre dreapta, că putem s'o considerăm practic ireversibilă. De aici reiese în particular că *acizii puternici scot pe cei slabi din sărurile lor.*

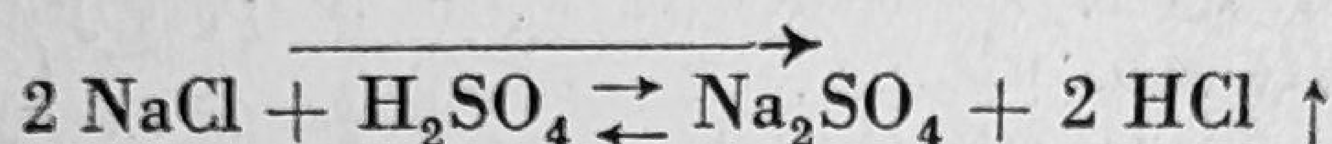
Micşorarea concentraţiei în soluţie a ionilor de un tip oarecare şi deplasarea echilibrului, legată de aceasta, poate să se întâmple nu numai în urma formării unei combinaţii puţin disociabile, ci şi în urma scoaterii unei anumite substanţe făcând parte din sistem „din sfera de reacţie". Dacă, de exemplu, o astfel de substanţă este volatilă în condiţiunile experienţei, ea se va volatiliza din sistem, îngreunând prin aceasta posibilitatea reacţiei inverse

Cea mai mare parte a combinației volatile este în același timp și puțin disociabilă, dar este posibil și cazul contrariu. Astfel, dacă luăm soluția diluată de NaCl și H_2SO_4 atunci în sistemul



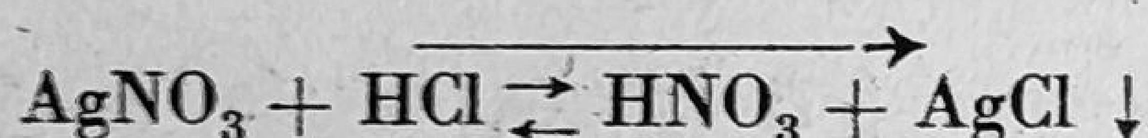
$$2\,NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

se va stabili un echilibru puțin deplasat în direcția H_2SO_4 (deoarece această combinație este mai puțin disociabilă decât HCl). Dimpotrivă, luând o soluție concentrată de NaCl și H_2SO_4 concentrat, putem prin încălzire să deplasăm complet echilibrul spre dreapta, din cauza volatilizării acidului clorhidric (printr'o săgeată îndreptată în sus se notează deseori volatilitatea unui produs dat de reacție) :



$$2\,NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2\,HCl \uparrow$$

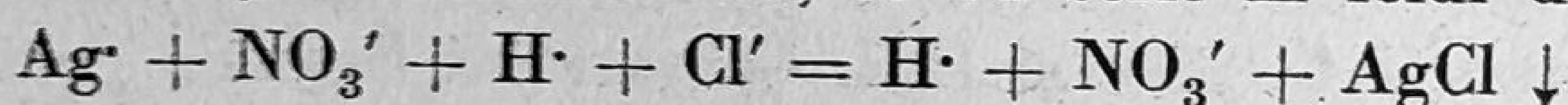
Mult mai des ne lovim de formarea unor produse greu solubile decât de produse volatile. Produsele greu solubile se elimină din reacție sub formă de precipitat (ceea ce se notează des printr'o săgeată îndreptată în jos). Este evident că și în acest caz concentrația ionilor respectivi se micșorează și posibilitatea formării reacției reversibile devine mai redusă. De exemplu în sistemul



$$AgNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + AgCl \downarrow$$

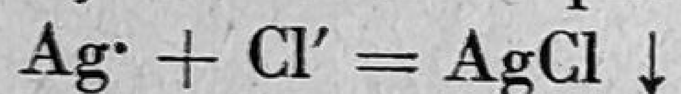
echilibrul este în mod practic complet deplasat în spre dreapta din cauza solubilității infim de mici a AgCl.

Reacția precedentă, în forma ionică, se va scrie în felul următor :



$$Ag^{\cdot} + NO_3{}' + H^{\cdot} + Cl' = H^{\cdot} + NO_3{}' + AgCl \downarrow$$

Deoarece ionii $H^{\cdot}$ și NO'3 în timpul procesului de reacție rămân neschimbați, putem să-i excludem din ecuație. Aceasta se prezintă în acest caz astfel :



$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl \downarrow$$

In această formă mai generală, ecuația arată că formarea precipitatului alb de AgCl, care este în mod practic insolubil în apă, are loc în toate cazurile când ionul $Ag^{\cdot}$ se întâlnește cu ionul Cl', independent de caracterul celorlalți ioni. De aceea soluția de $AgNO_3$ poate să servească drept substanța cu ajutorul căreia se determină prezența sau absența în soluție a ionilor Cl', adică drept *reactivul* pentru ionul Cl'. La rândul său, HCl poate să servească drept reactiv pentru ionul $Ag^{\cdot}$.

2. Deoarece în soluții foarte diluate electroliții puternici disociază aproape în întregime solubilitatea sărurilor greu solubile, se poate uneori ușor reda cu ajutorul *produsului de solubilitate* (*Lp*), ce reprezintă produsul între concentrațiile în ioni ale electrolitului dat (ioni-gram la litru) la soluția lui saturată.

Noțiunea de produs de solubilitate poate fi dedusă direct din legea acțiunii maselor. In realitate, pentru disolvarea unei sări oarecare, de exemplu AgCl, avem :

$$\frac{[Ag^{\cdot}]\,[Cl']}{[AgCl]} = K \quad \text{sau} \quad [Ag^{\cdot}]\,[Cl'] = K\,[AgCl]$$

Dar, în soluția saturată și în prezența precipitatului sării examinate, concentrația moleculelor ei nedisociate este o mărime constantă. Intr'adevăr, dacă ea s'ar fi micșorat dintr'o cauză oarecare, atunci micșorarea aceasta s'ar fi compensat imediat prin disolvarea unei anumite cantități de precipitat. Dimpotrivă, la mărirea concentrației moleculelor nedisociate aflate în soluția saturată, excesul lor s'ar fi eliminat în precipitat.

In acest fel, membrul drept al egalității precedente — K [AgCl] — pentru cazul unei soluții saturate, este produsul a două mărimi constante (la o temperatură dată) și prin urmare poate fi notată ca o singură constantă. De aici reiese:

$$[Ag^{\cdot}][CL'] = K\,[AgCl] = Lp.$$

Valorile numerice ale produselor de solubilitate ale diverselor săruri, pot fi foarte diferite. De exemplu, pentru AgCl avem:

$$Lp = [Ag^{\cdot}][Cl'] = 1\,.10^{-10}.$$

3. Cu ajutorul noțiunii de produs de solubilitate ne putem orienta în anumite probleme legate de comportarea electroliților greu solubili, pentru diferite condițiuni. Dacă, de exemplu, la soluția saturată de $CH_3COOAg^{\cdot}$ greu solubil, s'ar adăuga puțin din soluția saturată a unei sări cu un ion comun ($AgNO_3$ sau CH_3COONa), atunci concentrația acestui ion comun în soluție crește brusc. Din cauza constanței mărimii Lp, aceasta determină imediata formare a precipitatului de CH_3COOAg. Cu alte cuvinte, adăugarea unei cantități mici de sare cu un ion comun va micșora esențial solubilitatea electrolitului greu solubil. Dimpotrivă, adăugarea unei sări, care nu are ion comun cu cea examinată (de exemplu KNO_3), nu provoacă formarea precipitatului.

4. In realitate adăugarea sărurilor ce nu conțin ioni comuni cu electrolitul greu solubil, ridică în oarecare măsură solubilitatea acestuia (fig. 119). Acest rezultat este interpretat din punctul de vedere al teoriei activității (§ 5, 17), pe baza expresiei Lp (K — cation, A — amion)

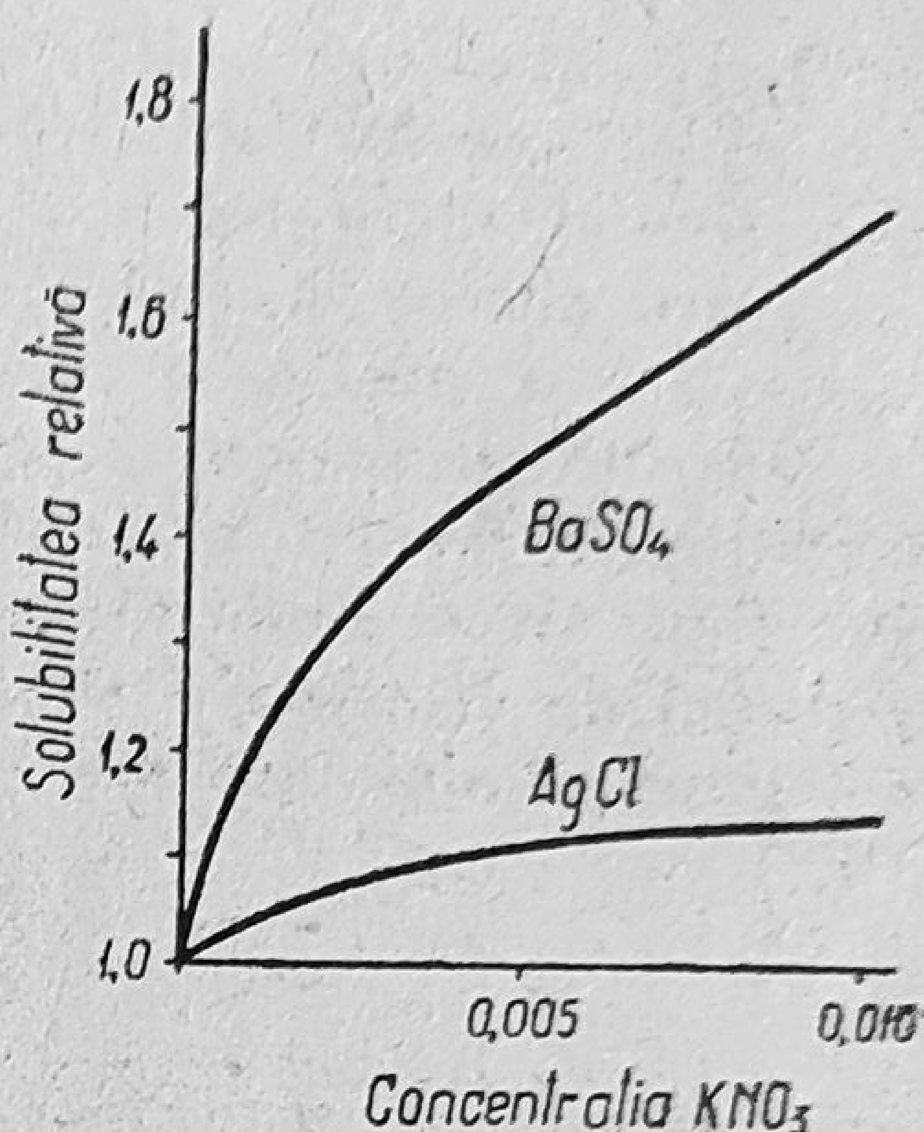


Fig. 119. — Influența sării neutrale asupra solubilității.

$$Lp = a_K \cdot a_A = [K]\cdot f_K \cdot [A]\,f_A \quad \text{sau} \quad [K][A] = \frac{Lp}{f_K \cdot f_A}$$

Deoarece acest electrolit se disolvă foarte greu, mărimile f_A și f_K, pentru soluția lui saturată, sunt egale cu unitatea. Adăugarea sării străine provoacă creșterea forței ionice a soluției, fapt care este însoțit de micșorarea coeficientului de activitate (fig. 117) și ca urmare, de mărirea produsului [K][A], adică a solubilității precipitatului. Din punctul de vedere al teoriei clasice a disocierii electrolitice, fenomenul dat poate fi calitativ interpretat ca rezultat al prezenței unei duble descompuneri a sării greu solubile în sarea nou introdusă.

5. Cunoscând valoarea numerică a produsului de solubilitate a sării date, putem să efectuăm anumite calcule importante din punct de vedere practic, legate de o precipitare a ei. Ni se cere, de exemplu, să precipităm cât mai complet ionii Cl' dintr'o soluție dată. Dacă adăugăm cantitatea exactă de $AgNO_3$ cerută de ecuația reacției, concentrația ionilor Cl' în soluție va fi egală după precipitare cu $[Cl'] = [Ag^{\cdot}] = \sqrt{Lp} = 10^{-5} = 0{,}00001$ ioni-gram litru. Să presupunem că adăugăm la precipitare un mic exces de $AgNO_3$, astfel încât soluția să devină în raport cu $AgNO_3$, 0,001 N. Atunci:

$$[Cl'] = \frac{Lp}{[Ag^{\cdot}]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} = 0{,}0000001 \text{ ioni-gram la litru.}$$

Astfel, adăugarea unui mic exces de $AgNO_3$ (aproape 0,2 g la litru), provoacă micșorarea de 100 de ori a concentrației ionilor de clor. De aici se vede că dacă dorim să obținem o precipitare pe cât posibil mai completă a unui anumit ion, este necesar de a întrebuința întotdeauna un mic exces de substanță, ce provoacă precipitarea.

Reacțiile examinate mai sus sunt denumite în grup *reacții de dublă descompunere*, deoarece dintr'o pereche de substanțe poate să se formeze o altă pereche, pe calea unui simplu schimb de ioni. In mod teoretic, reacțiile de

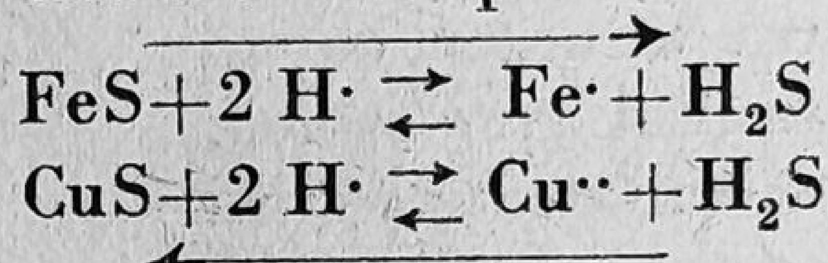
dublă descompunere sunt totdeauna reversibile și fiecărui sistem, la condițiuni date, îi corespunde o anumită stare de echilibru. Acest echilibru este deplasat (practic deseori complet) în reacția în care se formează substanțe :

a) *puțin disociabile*,
b) *greu solubile*,
c) *ușor volatile*.

Aceste stări de fapt au fost indicate încă de Berthollet, prima însă a putut fi dedusă numai după prelucrarea teoriei disocierii electrolitice.

Destul de obișnuite sunt cazurile când în sistemul dat se formează simultan și substanțe puțin disociabile și substanțe greu solubile. Dacă acest lucru se petrece în unul și același sens al reacției, echilibrul ei se deplasează într'o și mai mare măsură decât în prezența numai a unui singur factor. Totuși mai des se observă formarea substanței puțin disociabile într'o direcție a reacției și a celei greu solubile în direcția opusă acesteia.

Intr'un atare sistem, echilibrul se deplasează în direcția aceleia dintre substanțe, la formarea căreia un ion sau altul se leagă mai strâns. Deoarece acest fapt va depinde atât de solubilitatea electrolitului greu solubil cât și de gradul de disociere a substanței puțin disociabile ce se formează, poate să predomine numai una din ele. De exemplu în sistemele :



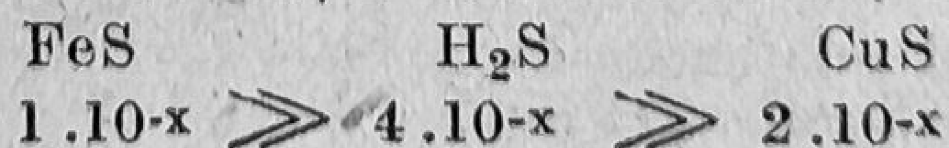
$$FeS + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + H_2S \quad (\longrightarrow)$$
$$CuS + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + H_2S \quad (\longleftarrow)$$

puțin disociabilă este una și aceeași substanță — hidrogenul sulfurat — și totuși echilibrul este deplasat în primul sistem în mod practic complet spre dreapta și în al doilea sistem complet spre stânga. Aceasta se explică prin faptul că în hidrogenul sulfurat ionii S'' sunt mai bine legați decât în sulfura de fier, pe când sulfura de cupru este mult mai puțin solubilă decât FeS și ionii S'' sunt legați în ea și mai complet decât în H_2S.

Multe cazuri de disolvare în acizi sunt legate de formarea combinațiilor puțin disociabile ale substanțelor care sunt în mod practic insolubile în apă. Ca exemplu poate să servească chiar și reacția de disolvare a sulfurii de fier amintite mai sus, bazată pe formarea de H_2S puțin disociabil.

6. Cele expuse mai sus sunt bine ilustrate prin următorul calcul aproximativ. Pentru disocierea H_2S avem $K_1 = [H^{\cdot}][HS']/[H_2S] = 9 . 10^{-x}$ și $K_2 = [H^{\cdot}][S'']/[HS^{\cdot}] = 4 . 10^{-13}$. Deoarece K_1 este incomparabil mai mare decât K_2, se poate admite, fără să facem o eroare prea mare, că toți ionii de hidrogen aflați în soluția H_2S apar de pe urma disocierii primare. Atunci $[H^{\cdot}] = [HS']$, ceea ce atunci când înlocuim pe K_2, ne dă : $[S''] = 4 . 10^{-13}$.

Pe de altă parte, în soluțiile saturate de sulfuri ES, avem $[E^{\cdot\cdot}][S''] = Lp$, adică $[S''] = \sqrt{Lp}$. Mărimea produselor de solubilitate ale lui FeS și CuS sunt egale, respectiv cu $1 . 10^{-x}$ și $4 . 10^{-x}$. Astfel, concentrația ionilor liberi S'', în cazurile examinate va fi :



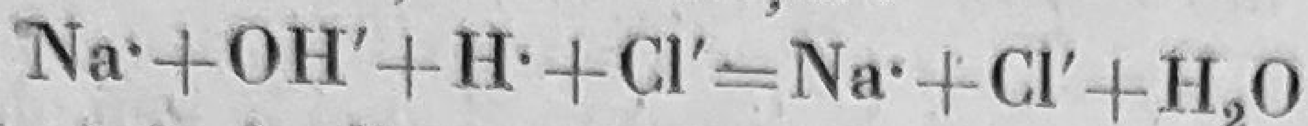
FeS		H_2S		CuS
$1 . 10^{-x}$	$\gg$	$4 . 10^{-x}$	$\gg$	$2 . 10^{-x}$

Comparația de mai sus arată că ionii S'' sunt aproape complet legați de ionii de $Cu^{\cdot\cdot}$ mai puțin legați de ionii $H^{\cdot}$ și încă mai puțin legați cu ionii $Fe^{\cdot\cdot}$.

Una dintre substanțele cele mai puțin disociabile, care se poate forma la reacții ionice, este *apa*. De aceea, adeseori avem cazuri de deplasări de

echilibru ale reacțiilor ionice determinate prin formare de molecule nedisociabile de apă. In afara reacțiilor dintre baze cu acizi (*reacții de neutralizare*), în acest cadru intră și reacțiile bazelor cu anhidridele acizilor cât și a oxizilor metalici cu acizii.

Punând sub formă ionică o reacție de neutralizare, obținem relația:



$$Na^{\cdot}+OH'+H^{\cdot}+Cl'=Na^{\cdot}+Cl'+H_2O$$

și eliminând din ecuație ionii indicați izolat pentru procesul reacției obținem:



$$H^{\cdot}+OH'=H_2O$$

Ultima expresie reprezintă ecuația generală a reacțiilor de neutralizare și arată că în toate cazurile când ionii $H^{\cdot}$ se întâlnesc cu ionii OH', ei formează molecule nedisociabile de apă. Atunci dispar atât proprietățile „acide" ale ionilor $H^{\cdot}$ (acizi) ca și ale ionilor OH' (alcalini), iar soluția formată capătă un caracter neutru propriu apei, determinat de egalitatea în concentrație a ionilor $H^{\cdot}$ și OH'.

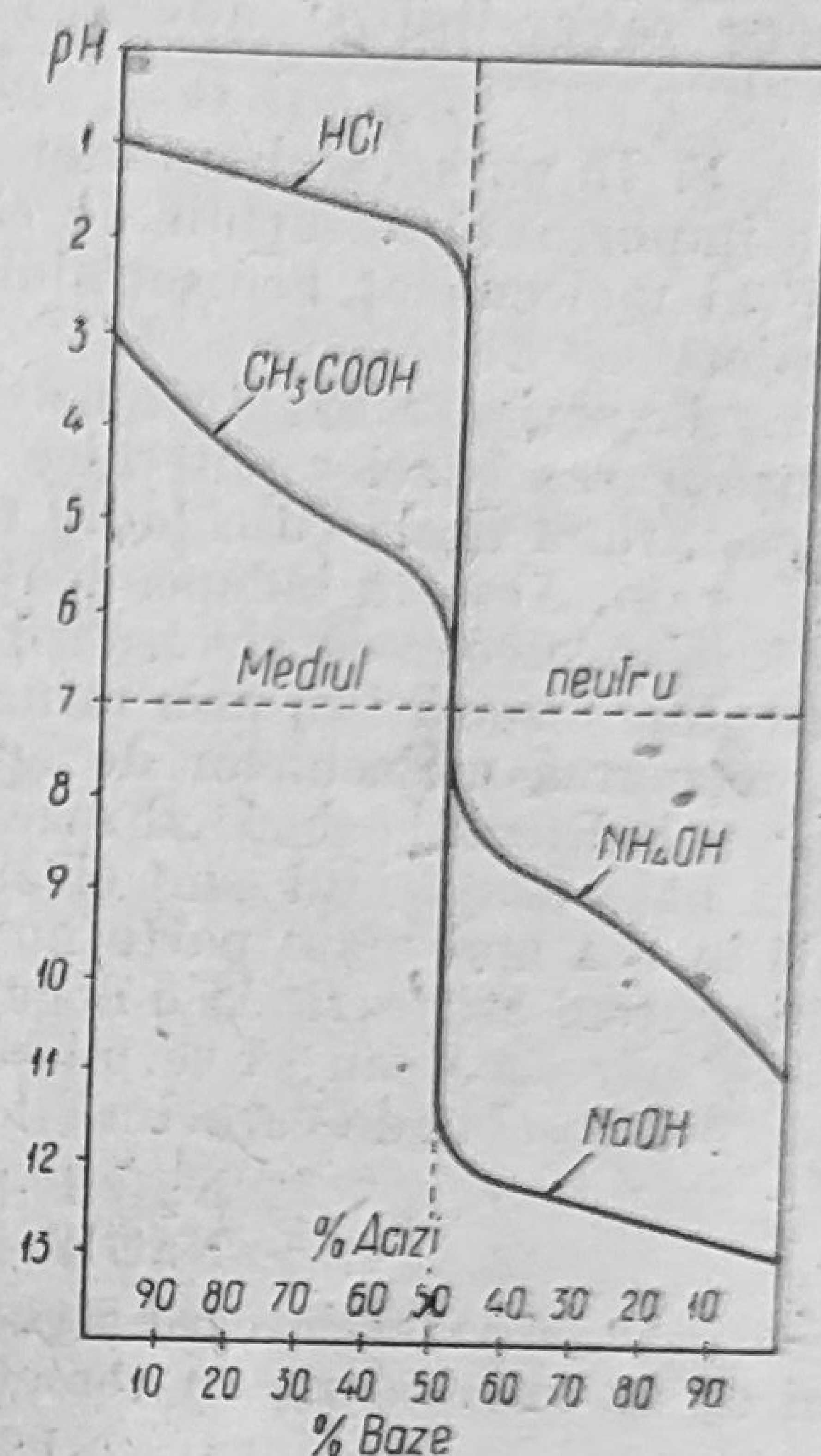
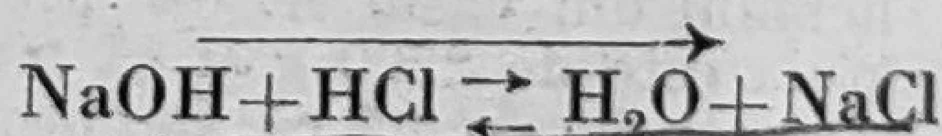


Fig. 120. — Schimbarea pH-ului la neutralizare.

7. In figura 120 este arătată grafic schimbarea reacției mediului în diferite cazuri de neutralizare (pentru soluții 0,1 *N*). Dacă atât acidul cât și baza sunt electroliți puternici (HCl și NaOH), atunci trecerea acestora printr'o proporție echivalentă este însoțită de salturi brusce ale pH-ului, adică prin schimbări puternice de reacție a mediului. De exemplu, la reacția acizilor și bazelor slabe (CH_3COOH și NH_4OH), acest salt aproape că nu se observă. In cazul mixt, curba de neutralizare devine nesimetrică. Caracterul diferit al curbelor de neutralizare are, în unele cazuri, o mare importanță pentru analiza chimică cantitativă.

Dacă ambele substanțe care iau parte la reacția de neutralizare — baza și acidul — sunt electroliți puternici, atunci poate să se formeze numai o combinație puțin disociabilă, apa, deoarece al doilea produs al reacției (sarea) este foarte disociabil. De aceea, echilibrul este în mod practic în întregime deplasat în direcția formării apei și a sării. Astfel merge, de exemplu, reacția dintre NaOH și HCl:



$$NaOH+HCl \rightleftarrows H_2O+NaCl$$

Este posibil totuși și un alt caz. Dacă acidul sau baza (ori ambele), introduse într'o reacție, sunt ele înșile electroliți slabi, atunci substanțele puțin disociabile vor fi conținute nu numai în membrul din dreapta, dar și în cel din stânga al ecuației. De aceea echilibrul nu se va deplasa atât de complet spre dreapta ca în cazul anterior. Dacă, de exemplu, în loc de HCl s'ar lua un acid slab — acidul cianhidric — o parte importantă din moleculele lui se vor găsi în stare nedisociabilă. Notând aceasta în mod schematic, obținem:



$$NaOH+HCN \rightleftarrows H_2O+NaCN$$

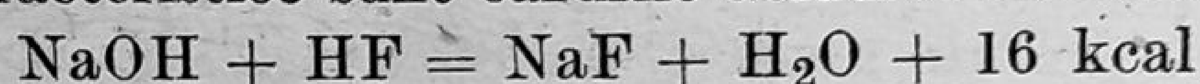
Deoarece echilibrul acestui sistem se realizează în aceeaşi măsură din ambele sensuri la disolvarea cianurei de sodiu (NaCN), o parte din aceasta trebue să reacţioneze cu apa, formând o anumită cantitate de NaOH şi HCN. Această reacţie este inversă celei examinate mai sus, reacţiei de neutralizare şi se numeşte *hidroliză*. Ca şi fiecare reacţie dintre ioni, hidroliza este un proces reversibil şi aduce sistemul la o anumită stare de echilibru.

8. In paragraful anterior s'a arătat că procesul de disociere al apei în ioni decurge cu o importantă absorbţie de căldură. Prin urmare, invers, la formarea din ionii H· şi OH′ ai moleculelor nedisociabile de apă, aceeaşi cantitate de căldură va trebui să se degaje.

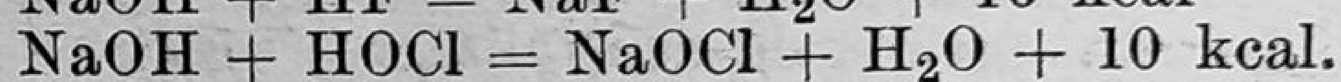
Experienţe exacte au arătat că această cantitate de căldură care se degajă la neutralizarea bazelor puternice cu acizi puternici, este în toate cazurile în mod practic aceeaşi, fiind egală cu căldura formării apei din ionii ei, adică 13,7 kcal pentru o moleculă-gram. Această independenţă faţă de natura bazei, cât şi a acidului, este foarte uşor de înţeles, deoarece electroliţii puternici, în soluţii destul de diluate, sunt aproape în întregime disociaţi şi, prin urmare, efectul caloric total al reacţiei este determinat numai de formarea moleculelor de apă nedisociabile.

9. Efectul caloric al reacţiei de neutralizare nu trebue totuşi să rămână constant, dacă baza sau acidul sunt electroliţi slabi. In realitate, un astfel de electrolit este alcătuit în cea mai mare parte nu din ioni, ci din molecule. La descompunerea acestora în ioni, putem asista, fie la o degajare, fie la o absorbţie de căldură. De aici trebue evident să se mărească sau să se micşoreze şi căldura de neutralizare.

Deosebit de caracteristice sunt cazurile acidului fluorhidric şi acidului hipocloros



$$NaOH + HF = NaF + H_2O + 16 \text{ kcal}$$



$$NaOH + HOCl = NaOCl + H_2O + 10 \text{ kcal.}$$

10. Aparatele care servesc pentru măsurarea căldurilor de reacţie, poartă denumirea de *calorimetre*. In cercetările de laborator, când nu se cere o precizie deosebită, poate fi deseori întrebuinţată o instalaţie simplă arătată în fig. 121. Experimentarea reacţiei are loc în vasul *A*, aşezat pe nişte prisme de sticlă sau plută şi acoperit cu un capac prin care trece termometrul *B* şi amestecătorul *C*. Vasul *E*, care serveşte pentru izolarea sistemului de mediul înconjurător, conţine apă, a cărei temperatură poate să fie controlată cu ajutorul termometrului *D*, fixat în capacul superior. Pentru determinarea, de exemplu, a căldurii de neutralizare, în vasul *A* se toarnă o anumită cantitate de soluţie diluată HCl şi se introduce în acelaşi vas o eprubetă de sticlă cu pereţi subţiri, care conţine o cantitate echivalentă de soluţie concentrată de NaOH. După punerea la punct a întregei instalaţii, eprubeta este sfărâmată cu ajutorul amestecătorului şi se amestecă bine lichidul din vasul *A*. Să presupunem că conţinutul acestuia este de 2220 g şi că temperatura s'a ridicat cu 2,3°. Aceasta înseamnă că în procesul reacţiei dintre ambele substanţe luate pentru experienţă (şi care sunt cunoscute dinainte), s'au degajat 2220· 2,3 = 5100 de calorii mici sau 5,1 calorii mari. Pe baza acestei experienţe se pot deduce şi rezultatele pentru orice alte cantităţi ale acestor substanţe. La experienţe mai exacte este necesar a se ţine seama de anumite cercetări în ceea ce priveşte absorbţia de căldură de către pereţii vasului, cât şi de căldura specifică definită a soluţiei faţă de aceea a apei curate, etc.

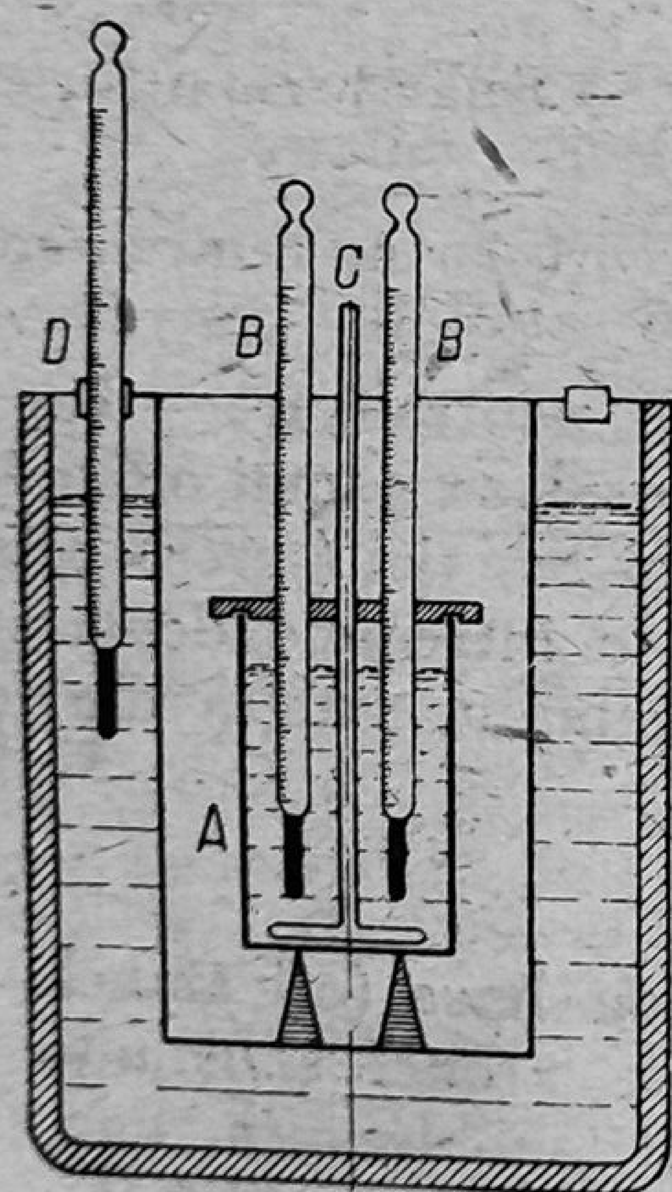


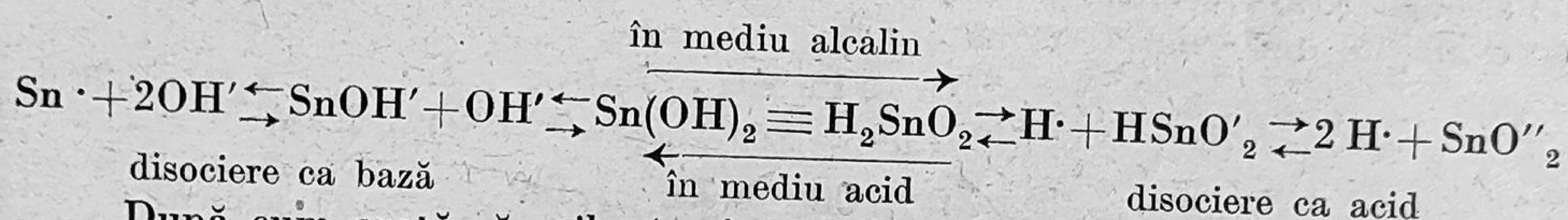
Fig. 121. — Calorimetrul de laborator.

Până acum am examinat în toate cazurile reacţiile ionice care se petrec cu cantităţi echivalente de soluţii ce intră în reacţie. Mărirea concentraţiei uneia din ele va schimba vitesa relativă a ambelor direcţii ale reacţiei în

conformitate cu legea acțiunii maselor. Tot în legătură cu aceasta se va schimba și situația echilibrului din sistem. Acest fapt este deosebit de important din punct de vedere practic, deoarece randamentul tehnic al produsului poate deseori să fie simțitor mărit pe calea măririi concentrației uneia din substanțele inițiale. In general, în tehnică, reversibilitatea proceselor este pe cât posibil evitată și se tinde întotdeauna de a se deplasa echilibrul într'o direcție cât se poate de productivă. După cum s'a arătat mai înainte (IV § 3), indicații călăuzitoare în această problemă ne dă legea acțiunii maselor și principiul lui Le Chatelier.

In diferite cazuri particulare (și generale), rolul determinant pentru direcția procesului îl joacă *reacția mediului*. Unul din cele mai simple exemple este disocierea unui anumit electrolit amfoter. Astfel, $Sn(OH)_2$ poate să se desfacă în ioni și ca bază și ca acid.

Prin urmare, în soluția acestei combinații, vor avea loc simultan următoarele echilibre :

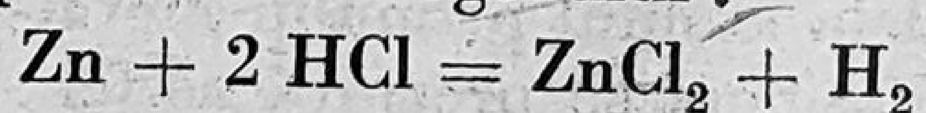


$$Sn^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows SnOH' + OH' \rightleftarrows Sn(OH)_2 \equiv H_2SnO_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSnO'_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SnO''_2$$

După cum arată săgețile, într'un mediu alcalin echilibrul este deplasat în direcția disocierii după tipul acid, deoarece ionii $H^{\cdot}$ ce se formează sunt legați de ionii de hidroxil ai mediului în molecule de apă puțin disociabile. Dimpotrivă, într'un mediu acid, echilibrul va fi deplasat în direcția disocierii după tipul bazelor, din cauza unui mod asemănător de legare în moleculele de apă a ionilor OH'. De posibilitatea deplasării echilibrului în ambele direcții este condiționată solubilitatea unor hidroxizi amfoteri asemănători $Sn(OH)_2$ în acizi cât și în leșii.

§ 7. **Chimia și curentul electric**. *Reacțiile de înlocuire* se deosebesc în mod principial de reacțiile în care au loc schimburile ionice, care au fost examinate în paragraful precedent. In timp ce la dubla descompunere se formează combinații din ionii existenți, la înlocuire are loc trecerea unuia din ei în stare de atom neutru cu formarea simultană a unui ion nou. Prin urmare, reacțiile de înlocuire sunt legate de o *transmitere de electroni*.

Printre cazurile cele mai simple și frecvente se numără reacția metalelor cu acizii. Ca exemplu tipic poate să servească reacția care este de obiceiu întrebuințată pentru prepararea hidrogenului :



$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Luând în considerație că HCl și $ZnCl_2$ sunt electroliți puternici și că molecula H_2 nu se desface în ioni, ecuația de mai sus se va transcrie în forma ionică în felul următor :



$$Zn + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' = Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' + H_2$$

sau, reducând din ecuație părțile componente izolate care nu suferă schimbări, obținem :



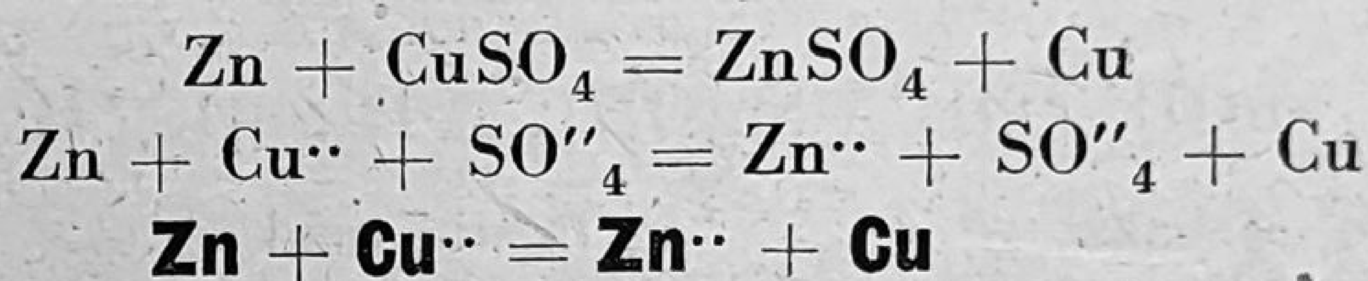
$$\mathbf{Zn + 2\,H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2}$$

Astfel atomii neutri ai zincului trec în ioni, iar ionii de hidrogen în atomi neutri (ce se unesc apoi în moleculă). Este evident că procesul se

reduce la *transmiterea electronilor* dela zinc ionilor de hidrogen. Ultima ecuație arată că reacția nu depinde de natura ionului negativ al acidului respectiv, ci numai de concentrația ionului H· și de natura metalului.

In timp ce concentrația ionilor de hidrogen determină o anumită vitesă a reacției, un alt factor — natura chimică a metalului—este determinant pentru însăși pornirea ei. In realitate, trecerea electronilor la ionii de hidrogen poate să aibă loc numai în cazul când metalul cedează acești electroni destul de ușor. De aceea, la reacția cu acizii, nu toate metalele înlocuesc hidrogenul, ci numai acelea care sunt destul de active din punct de vedere chimic. De exemplu, zincul și fierul înlocuesc hidrogenul, pe când cuprul și argintul nu-l înlocuesc.

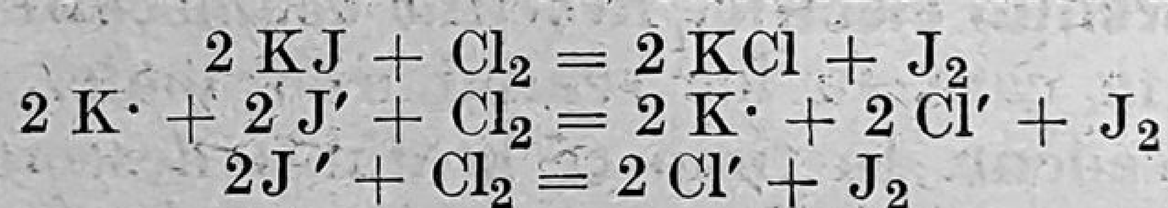
Caracterul activ al metalelor (adică ușurința cu care cedează electronii) iese și mai bine în evidență la reacțiile de înlocuire a unor metale cu altele din soluțiile de săruri ale acestora. Procesul chimic ce decurge atunci constă, de asemenea, în trecerea electronilor dela un element la altul, ceea ce se vede, de exemplu, din ecuațiile următore :



$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$
$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} + SO''_4 = Zn^{\cdot\cdot} + SO''_4 + Cu$$
$$\mathbf{Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu}$$

In rândul metalelor menționate mai sus — Zn, Fe, Cu, Ag — fiecare îl înlocuește pe cel ce urmează, din sărurile lui, dar o înlocuire inversă nu se observă. Aceasta arată că soliditatea legăturii electronilor în metal se mărește dela Zn spre Ag.

1. Deoarece atomii și ionii diferiților metaloizi se caracterizează de asemenea printr o soliditate diferită a legăturilor între electroni, reacțiile de înlocuire pot să aibă loc și pentru ei. De exemplu, clorul leagă mai puternic un electron decât iodul. De aceea, la reacția atomului de clor cu ionul de iod, electronul trece dela iod la clor :



$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$$
$$2\,K^{\cdot} + 2\,J' + Cl_2 = 2\,K^{\cdot} + 2\,Cl' + J_2$$
$$2J' + Cl_2 = 2\,Cl' + J_2$$

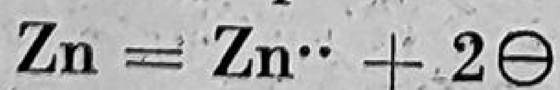
Deoarece activitatea metaloidului se determină prin energia de legare a electronilor de atomul lui, noi spunem că metaloizii mai activi înlocuesc pe cei mai puțin activi din sărurile lor. Acest fenomen se întâlnește relativ rar, deoarece aici au loc mult mai des diferite reacții mai complicate decât simpla înlocuire.

Astfel, esența reacției de înlocuire a unui metal prin altul constă în transmiterea electronilor dela atomul primului metal la ionul celui de al doilea. Astfel, reacția cuprului cu zincul se prezintă astfel :



$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu$$

sau, împărțind acest proces în două stadii,



$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$



$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus = Cu$$

Este evident că, dacă s'ar putea realiza transmiterea electronilor nu direct, ci printr'un cablu de metal, atunci prin acesta s'ar revărsa în direcția dela zinc până la cupru un curent de electroni, adică un *curent electric*.

In figura 122 se arată o schemă a unui element galvanic, adică o instalație cu ajutorul căreia o astfel de transmitere de electroni printr'un fir de metal devine posibilă. Paharul *A* și tubul *C*, care leagă ambele pahare, sunt

umplute cu o soluţie de $ZnSO_4$, paharul *B* este umplut cu o soluţie de $CuSO_4$. In primul pahar *A* se introduce o placă de zinc, în al doilea pahar *B*, o placă de cupru. Dacă acum s'ar lega ambele plăci printr'un fir de metal *e*, atunci prin acest fir ar trece curentul electric în direcţia indicată prin săgeată.

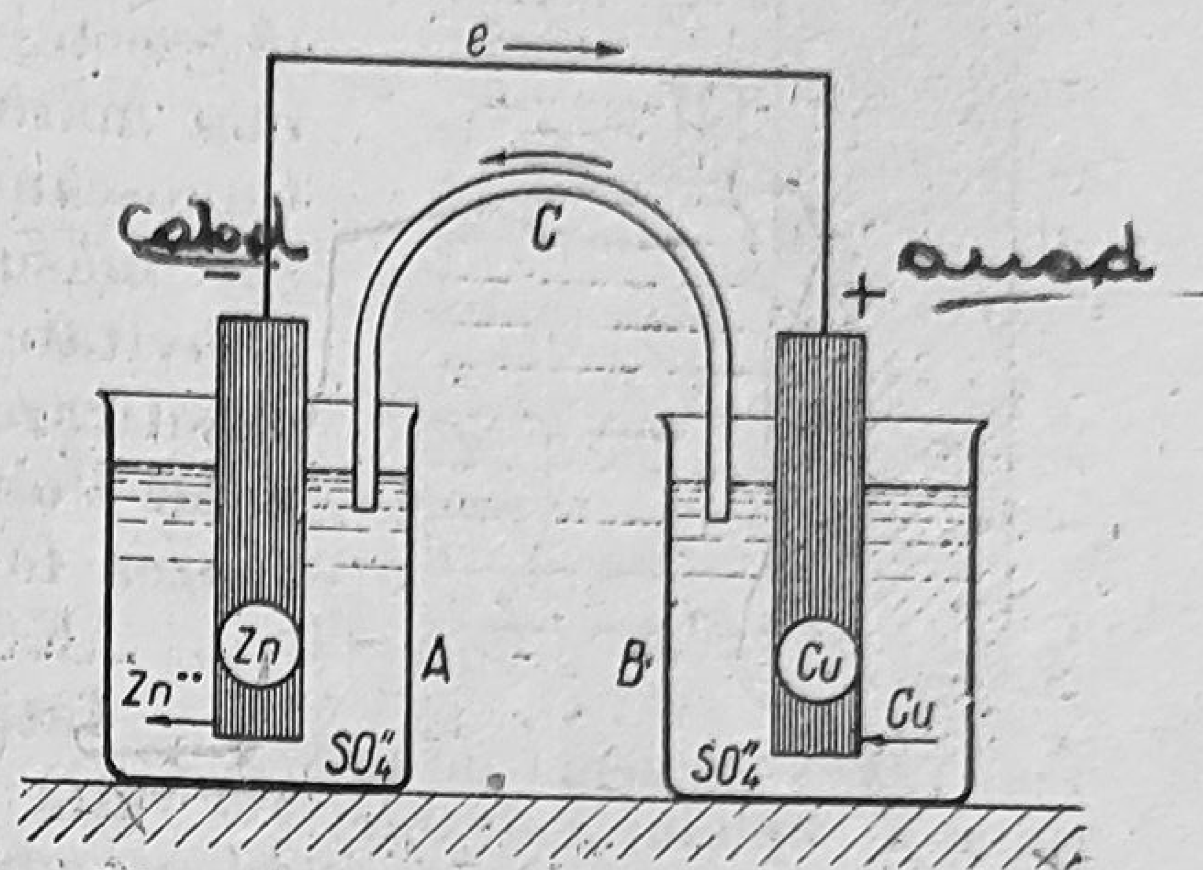
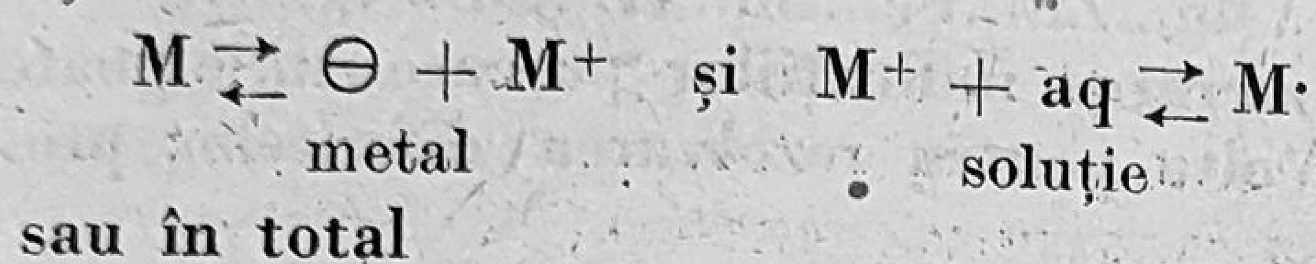


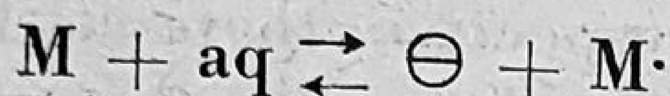
Fig. 122. — Schema elementului galvanic.

Procesul însuşi al apariţiei curentului este direct legat de concentraţia diferită a electronilor liberi în diferitele metale (III, § 7) şi de tendinţa de egalizare a concentraţiilor, atunci când metalele sunt în contact. La limita de separaţie dintre metal şi soluţia sării lui au loc simultan următoarele reacţii de echilibru pentru ionii cu o singură sarcină.



$$\underset{\text{metal}}{M \rightleftarrows \ominus + M^+} \quad \text{şi} \quad \underset{\text{soluţie}}{M^+ + aq \rightleftarrows M^\cdot}$$

sau în total



$$M + aq \rightleftarrows \ominus + M^\cdot$$

Micşorarea concentraţiei electronilor liberi din metal (faţă de valoarea ei obişnuită) favorizează deplasarea echilibrului spre dreapta, adică apariţia de ioni pozitivi suplementari şi trecerea lor în soluţie. Dimpotrivă, mărirea concentraţiei electronilor liberi favorizează deplasarea echilibrului spre stânga, adică transformarea ionilor pozitivi în atomi neutri (cu apariţia acestora pe suprafaţa metalului).

Deoarece concentraţia electronilor liberi în zinc este mai ridicată decât în cupru, electronul de zinc se notează printr'un minus şi electronul de cupru printr'un plus. La legarea ambilor electrozi cu un fir de metal, o anumită parte de electroni va trece prin acest fir dela zinc la cupru, încărcând prin aceasta placa de zinc pozitiv şi pe cea de cupru negativ. Sarcina pozitivă a zincului se neutralizează imediat prin trecerea în soluţie a ionilor pozitivi de $Zn^{\cdot\cdot}$. Imediat se neutralizează şi sarcina negativă a cuprului prin depunerea ionilor pozitivi de $Cu^{\cdot\cdot}$ pe electrod. In acelaşi timp, partea respectivă a ionilor SO''_4 negativi trece prin tubul *C* de legătură din vasul *B* în vasul *A*. In momentul următor tot procesul se repetă, ş. a. m. d. Astfel, în această instalaţie (aşa numitul element al lui Daniel) se obţine *curent electric în urma reacţiei chimice*.

2. Dacă o bucăţică de zinc vine în contact cu soluţia unei sări oarecare de cupru, pe suprafaţa lui se vor aşeza imediat particule de Cu metalic. Un astfel de zinc „acoperit de cupru", cufundat în soluţia unui acid oarecare, reacţionează cu el mult mai energic decât zincul curat. Aceasta se explică prin faptul că acest *cuplu galvanic*, Zn—Cu, astfel format, funcţionează ca un element Daniel : electronii dela Zn trec pe Cu şi numai dela acesta pe ionii de hidrogen care se găsesc în soluţie (fig. 123). De aceea hidrogenul gazos nu se degajă direct pe zinc, ci pe cupru şi nu împiedecă astfel trecerea ulterioară în soluţie a ionilor $Zn^{\cdot\cdot}$. Acelaşi lucru va avea loc întotdeauna la acţiunea acizilor asupra metalului care intră în contact cu un alt metal mai puţin activ. Lipsa unui astfel de contact determină încetineala cu care decurge reacţia zincului chimic pur cu acizii, în comparaţie cu cel obişnuit, care conţine adausuri de metale puţin active.

Cazul cuplului Zn-Cu nu prezintă deloc o excepţie. Dacă se aleg condiţiile corespunzătoare în instalaţia din figura 122, se poate obţine curent electric şi cu ajutorul unei oarecare alte reacţii de înlocuire.

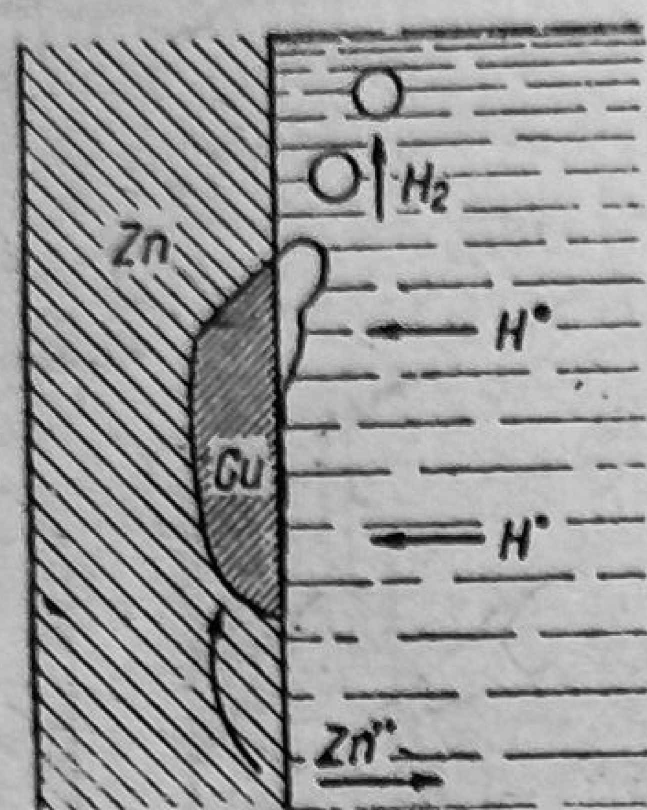


Fig. 123. — Schemă de acţiune a cuplului galvanic.

Cu cât sunt mai diferite concentraţiile electronilor liberi, cu atât mai intens va avea loc transmiterea lor dela un metal la altul, adică cu atât mai mare va fi tensiunea curentului electric obţinut. Cunoscând sarcina electrică a fiecăreia dintre plăci sau măsurând tensiunea curentului, se poate evalua activitatea respectivă a diferitelor metale şi se face clasificarea lor, în aşa numita *serie a tensiunilor* sau a lui Volta; clasificarea, în linii generale, are următoarea formă:

...K...Ca...Mg...Zn...Fe...Sn...**H**...Cu...Ag...Au

Iată numerarea indicaţiilor pe care ni le poate da seria lui Volta pentru rezolvarea diferitelor probleme chimice.

1) Fiecare metal înlocueşte, din sărurile respective, toate celelalte metale care sunt situate în seria lui Volta la dreapta lui.

2) Toate metalele situate în seria lui Volta la stânga hidrogenului, îl înlocuesc pe acesta din acizi, iar cele situate la dreapta lui nu îl înlocuesc.

3) Cu cât sunt situate mai departe unul de altul două metale date, cu atât mai mare va fi tensiunea dată de elementul galvanic construit din ele.

3. Dacă se izolează o jumătate din instalaţia din fig. 122, de exemplu paharul *A*, atunci la locul de contact al electrodului (placa de zinc) cu soluţia de $ZnSO_4$ se va stabili un anumit echilibru între atomii şi ionii de zinc : $Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$. Ionii pozitivi se vor găsi în soluţie, iar electronii în placă. Din această cauză, stratul de soluţie în contact cu electrodul se va încărca pozitiv, iar electrodul însuşi negativ şi între ei se va stabili o anumită diferenţă de potenţial. Un fenomen absolut asemănător va avea loc şi în paharul B, cu singura deosebire că mărimea diferenţei de potenţial va fi alta. Este evident că, dacă ar fi posibilă măsurarea ei, prin aceasta s'ar determina cantitativ tendinţa de trecere a unui metal oarecare sub formă de ion în soluţie.

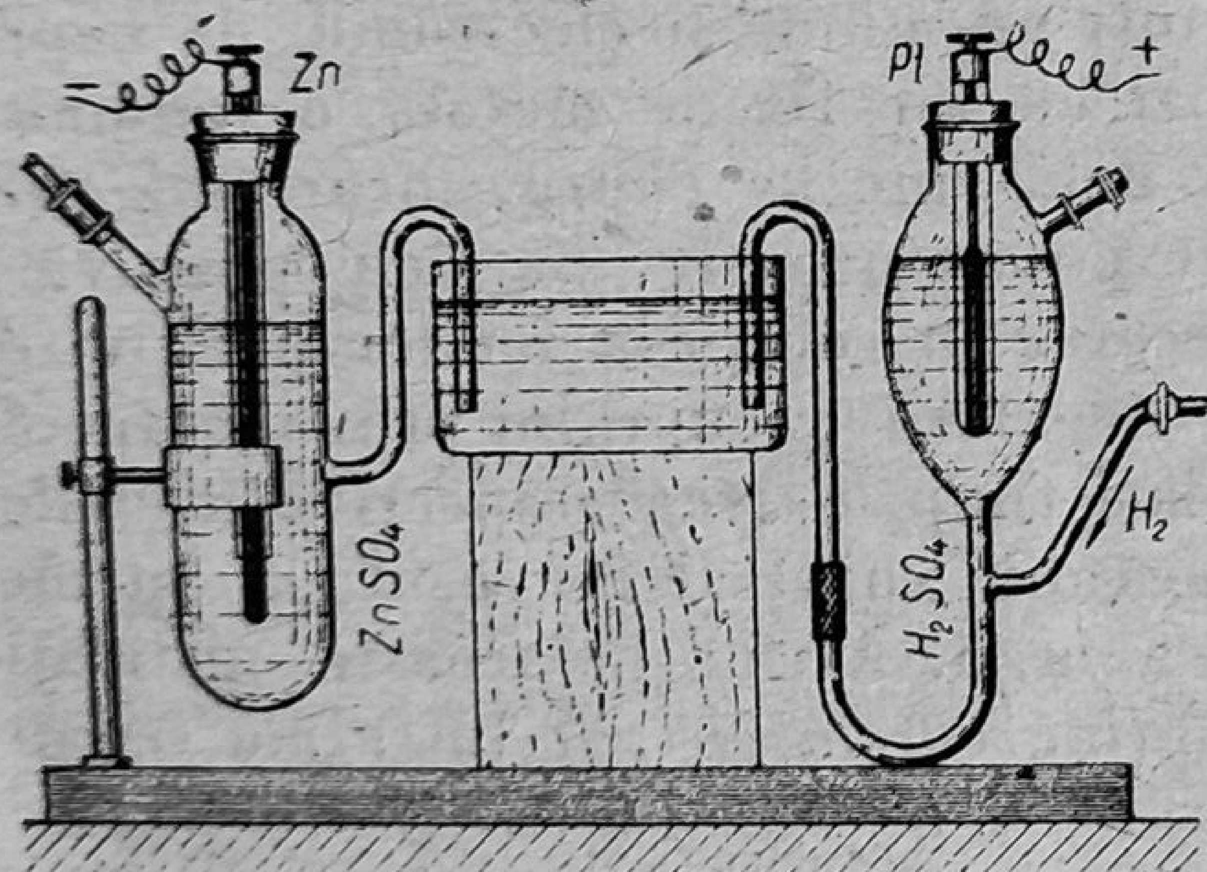


Fig. 124. — Determinarea potenţialului electric al zincului.

Din nefericire, nu există până acum metode destul de perfecţionate pentru măsurarea directă a acestor diferenţe de potenţial. De aceea, pentru obţinerea valorilor numerice, suntem nevoiţi să întrebuinţăm o cale indirectă, care este bazată pe faptul că tensiunea totală desvoltată la un element, este egală cu suma algebrică a tuturor diferenţelor de potenţial ce se produc în el.

Dacă în soluţia (de exemplu H_2SO_4), care conţine H·, s'ar introduce un electrod de platină şi s'ar trece pe lângă el hidrogen gazos, atunci acest hidrogen va acoperi platina şi la suprafaţa unui astfel de electrod de hidrogen se va stabili un anumit echilibru între moleculele de hidrogen, atomii şi ionii lui : $H_2 \rightleftarrows 2\,H \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\ominus$. Considerând diferenţa de potenţial dintre electrodul de hidrogen şi soluţia de acid egală cu zero şi combinând acest electrod, de exemplu, cu zinc (fig. 124), găsim că diferenţa de

potenţial dintre Zn şi soluţia sării lui (potenţialul electrodic al zincului) este egal cu tensiunea creată de un astfel de element. Intr'un fel asemănător, se pot determina potenţialele electrodice ale majorităţii celorlalte metale. Sarcina electrodului de cercetat, în cazul metalelor active, va fi negativă, iar în cazul metalelor mai puţin active decât hidrogenul, pozitivă. In tabela alăturată sunt indicate datele (E_0) ce se referă la soluţiile molare (pentru ionul respectiv), la temperaturi obişnuite şi la presiunea de hidrogen egală cu o atmosferă. La schimbarea oricărei dintre aceste condiţiuni, potenţialele electrodice se schimbă de asemenea, deoarece şi echilibrele $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \ominus$ şi $H_2 \rightleftarrows 2\,H \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\ominus$ se deplasează respectiv.

Potenţiale electrodice ale unor metale

Metal	Ion	Volt	Metal	Ion	Volt
K	$K^{\cdot}$	— 2,92	Sn	$Sn^{\cdot\cdot}$	— 0,14
Ca	$Ca^{\cdot\cdot}$	— 2,76	H_2	$2\,H^{\cdot}$	+ 0,00
Mg	$Mg^{\cdot\cdot}$	— 1,55	Cu	$Cu^{\cdot\cdot}$	+ 0,34
Zn	$Zn^{\cdot\cdot}$	— 0,76	Ag	$Ag^{\cdot}$	+ 0,80
Fe	$Fe^{\cdot\cdot}$	— 0,44	Au	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	+ 1,36

4. Cunoscând potenţialele electrodice ale metalelor se poate determina tensiunea elementului galvanic construit din cuplul dat. Pentru aceasta trebue scăzut din potenţialul electrodului pozitiv potenţialul celui negativ. De exemplu, pentru cuplul Zn — Cu avem $E = +\,0{,}34 - (-\,0{,}76) = 1{,}10$ V, pentru cuplul Mg — Sn avem $E = -\,0{,}14 - (-\,1{,}55) = 1{,}41$ V etc.

5. Dependenţa potenţialului Ec, de cercetat, de concentraţia molară a ionului (C) se determină în condiţiunile obişnuite cu ajutorul relaţiei.

$$Ec = E_0 + \frac{0{,}06}{n} \log C$$

unde n este valenţa ionului. Prin această corelaţie se determină posibilitatea existenţei aşa numitelor *lanţuri de concentraţie*. De exemplu, în sistemul arătat pe fig. 125, concentraţia Ag în vasul stâng este mai mică decât în vasul drept. De aceea, trecerea ionilor Ag în soluţia dela electrodul stâng merge mai uşor şi concentraţia electronilor liberi, ce corespund echilibrului $Ag \rightleftarrows Ag^{\cdot} + \ominus$ este în vasul stâng mai mare decât în cel drept. La unirea ambilor electrozi cu un fir de metal, electronii trec dela stânga la dreapta. Simultan se produce disolvarea argintului de pe electrodul stâng şi depunerea lui pe cel drept, iar pe tubul sifon (umplut cu o soluţie concentrată de KNO_3), se transportă cantitatea echivalentă de NO'_3 dela dreapta la stânga. Tensiunea iniţială a lanţului, arătată în figură, atinge numai 0,06 volţi. Lanţul poate să funcţioneze numai până ce se ajunge la o egalitate de concentraţie de $Ag^{\cdot}$ în ambele vase.

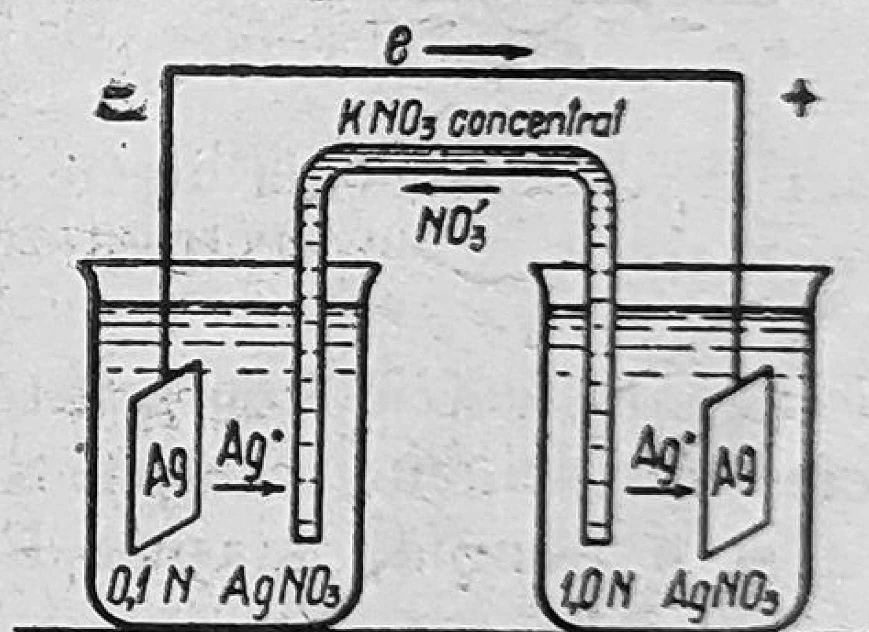


Fig. 125. — Schema circuitului de concentrare.

6. Seria lui Volta nu poate fi considerată ca o caracteristică absolută a proprietăţilor metalelor, valabilă în toate cazurile şi în toate condiţiile. Chiar aplicate la soluţiile cu concentraţii egale, indicaţiile date de această serie nu corespund realităţii. De exemplu, argintul se găseşte în dreapta hidrogenului şi de obiceiu nu înlocueşte hidrogenul. Totuşi în cazul acidului iodhidric, hidrogenul este înlocuit de argint. Excepţia este determinată în acest caz de anumite proprietăţi ale sării de argint, care se formează (această sare este practic insolubilă). De obiceiu, în timp ce echilibrul $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \ominus$ se deplasează spre dreapta numai pe socoteala legăturii electronilor prin ioni de hidrogen, în cazul Ag şi HJ, echilibrul se deplasează în aceeaşi direcţie ca şi în urma dispariţiei din soluţie a ionilor de $Ag^{\cdot}$ prin formarea de AgJ, care este aproape insolubil. Drept urmare are loc reacţia $2\,Ag + 2\,HJ = 2\,AgJ + H_2$, care se reduce în mod practic

la înlocuirea hidrogenului prin argint. Astfel, dacă am fi voit să stabilim situația metalului în seria tensiunilor cu ajutorul reacției cu HJ, argintul s'ar fi situat în stânga hidrogenului. Alt exemplu : în soluțiile de KCN, seria lui Volta pentru metale se deosebește esențial de cea obișnuită, după cum se vede din tabela de mai jos (la 10°).

Seria obișnuită :	Zn	Fe	Sn	Cu	Ag	Au
0,6% KCN :	Zn	Cu	Sn	Ag	Au	Fe
30% KCN :	Zn	Cu	Au	Ag	Sn	Fe

Cu tot caracterul ei relativ prin anumite excepții ce au loc, seria lui Volta este totuși foarte importantă din punct de vedere practic, deoarece permite, în majoritatea cazurilor, o mai justă orientare în cazul reacției unui metal cu soluția apoasă a unui electrolit oarecare.

7. Seria lui Volta pentru metaloizi nu este atât de definitiv stabilită ca în cazul metalelor, deoarece reacțiile pentru electrozii formați din metaloizi decurg de obiceiu mult mai complicat. In tabela de mai jos, a unor ioni negativi, cei din urmă rețin cu atât mai solid electronul, cu cât sunt situați mai la dreapta în serie : ...S″...J′... Br′.. Cl′.. F′. Valorile potențialelor electrodice arătate mai jos se referă la soluțiile molare ale ionilor respectivi.

Potențialele electrodice ale unor metaloizi

Ion	S″	J′	Br′	Cl′	F′
Metaloid .	S solid	J_2 solid	Br_2 gaz	Cl_2 gaz	F_2 gaz
Volt	— 0,55	+ 0,54	+ 1,08	+ 1,36	+ 2,85

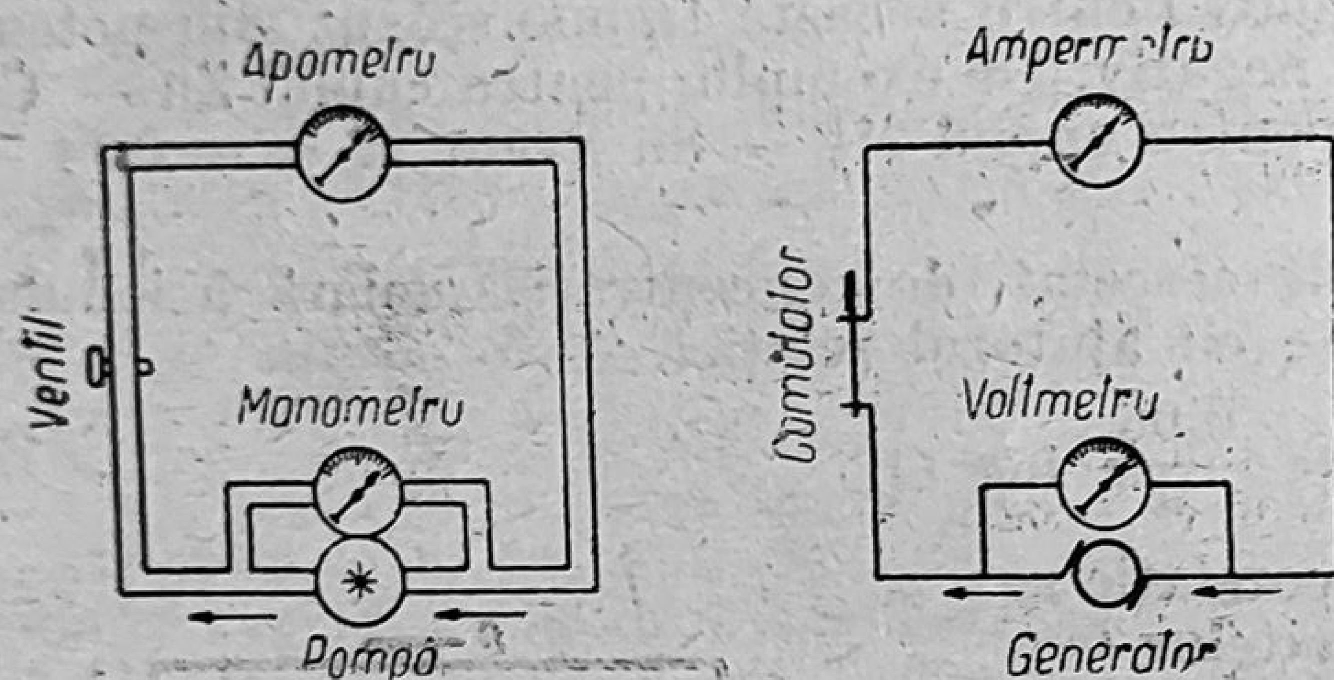


Fig. 126. — Analogia dintre sisteme de apă și de electricitate.

Obținerea curentului electric în urma reacției chimice din elementele galvanice de diferite sisteme are o largă întrebuințare în practică. Totuși, în acest scop, sunt întrebuințate mașinile dinamo, care reprezintă un fel de pompe pentru pomparea electronilor dintr'o parte a rețelei într'alta.

Curentul de electroni, numit și curent electric, reprezintă o mare asemănare cu un curent de apă, după cum reiese din schema comparativă a sistemelor de apă și electricitate (fig. 126). Ca și o pompă, mașina-dinamo pompează electronii dintr'o parte a unui sistem într'alta. Tensiunea curentului (analoagă presiunii de apă) se măsoară cu ajutorul unui voltmetru, iar cantitatea de electricitate ce trece prin ampermetru (analog unei cantități de apă identic trecută printr'un contor). Rolul robinetului în sistemul de apă, îl joacă în sistemul electric întrerupătorul (heblul).

8. *Tensiunea* curentului electric se măsoară în *volți*. Despre mărimea acestei unități putem să ne facem o idee, dacă avem în vedere că într'o rețea de lumină tensiunea este de obiceiu aproape de 100 de volți. Ca unitate pentru *cantitatea de electricitate* în tehnică se ia *coulombul* (6,25 .10¹⁸ sarcini electronice), denumit unitate de sarcină electrică. Dacă prin firul electric trece un coulomb pe secundă, atunci se spune că *forța curentului* raportată la timp, adică intensitatea este egală cu un *amper*. Tensiunea cât și intensitatea sunt factorii de caracterizare ai energiei electrice. Produsul lor determină *capacitatea de lucru* a unui curent în unitatea de timp și se măsoară în *wați*. Numărul volților înmulțit cu numărul amperilor, este egal cu numărul de wați. De aceea, de exemplu o lampă electrică de 50 de wați la o tensiune de 100 de volți, lasă să treacă prin ea curentul cu o intensitate de 1/2 de amper.

Dacă în circuitul unui curent electric s'ar include un vas cu o soluție dintr'un anumit electrolit, de exemplu HCl, atunci se va produce fenomenul denumit *electroliza* (fig. 127).

In urma travaliului sursei de curent, electronii de pe polul pozitiv (*anod*) vor fi scoşi și vor fi pompați pe cel negativ (*catod*). De aceea, la anod se creează o lipsă de electroni, iar la catod un surplus. Ionii Cl′ care se găsesc în soluție, vor fi respinşi de polul negativ şi vor fi atraşi de cel pozitiv; cu ionii H· se întâmplă fenomenul invers. Astfel primii se vor îndrepta spre anod, cei de al doilea spre catod. De aceea, ionii cu sarcină negativă sunt numiți de obiceiu *anioni* (cei care se îndreaptă spre anod), iar cei cu sarcină pozitivă sunt numiți *cationi* (cei care se îndreaptă spre catod).

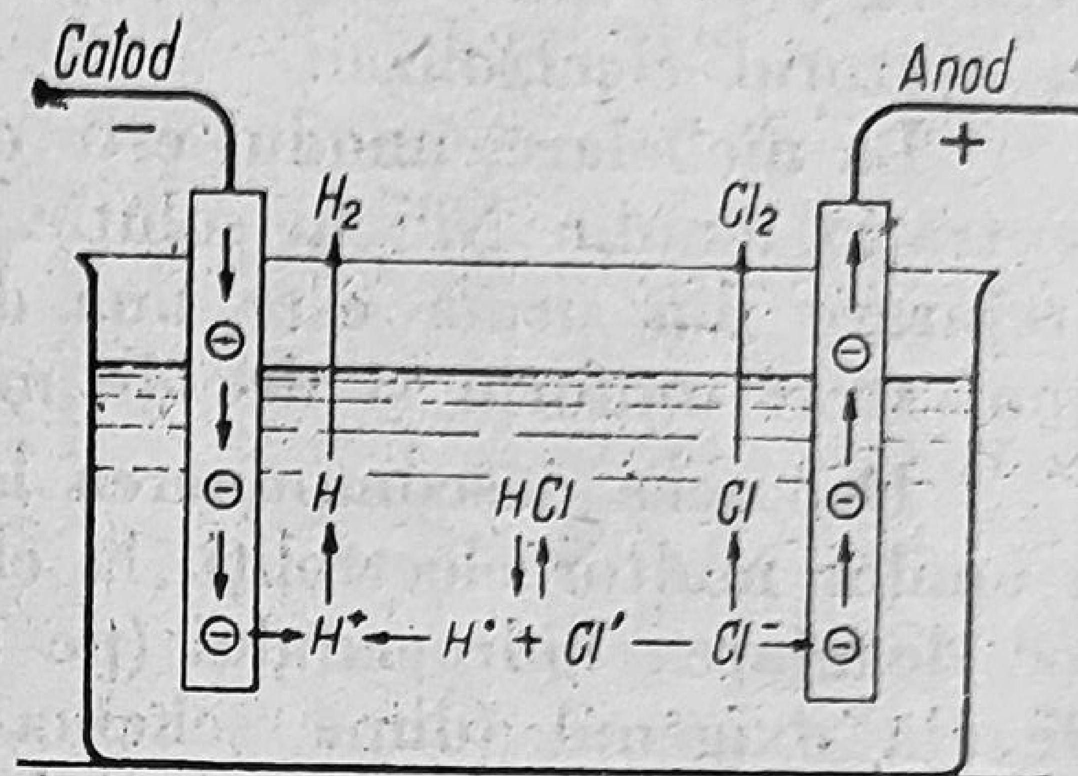


Fig. 127. — Schema electrolizei.

Deoarece sursa de curent scoate electronii de pe anod, ionul Cl′, care s'a apropiat de anod, pierde electronul lui de prisos. Din această cauză, ionul Cl′ se transformă într'un atom neutru. Dar atomii de acest fel se unesc apoi într'o moleculă și se degajă sub formă de clor gazos. Simultan, catodul (care conține surplusul de electroni) redă un electron ionului H· care s'a apropiat și îl transformă într'un atom neutru de hidrogen. Doi atomi neutri formează molecula de H_2 şi acesta se degajă din vas în stare gazoasă.

Astfel, la trecerea curentului electric printr'o soluție de electrolit aflată în vas, la poluri vor avea loc următoarele fenomene:

a) la *anod* — transformarea anionilor în atomi neutri (sau grupe de atomi) prin cedare de electroni polului;

b) la *catod* — transformarea cationilor în atomi neutri (sau grupe de atomi) prin captarea de electroni dela pol.

Atât un fenomen cât și celălalt vor înceta numai atunci când se va fi transformat tot electrolitul. Din cele expuse urmează că *partea esențială a procesului de electroliză constă în realizarea reacției chimice pe socoteala curentului electric.*

Dacă s'ar lua în exemplul anterior, în loc de HCl, sarea unui metal oarecare, de exemplu $CuCl_2$, procesul la anod ar rămâne acelaşi, pe când pe catod se va degaja de data aceasta nu hidrogen, ci se va depune cupru metalic. Schimbând în mod corespunzător condițiunile (intensitatea curentului, compoziția soluției, etc.) putem să precipităm cuprul într'un strat uniform și des. Asemenea depuneri de metal pe catod se întrebuințează foarte des în tehnică, de exemplu la nichelarea diferitelor obiecte (samovare, etc.).

Trecerea unui element din starea atomică în cea ionică este în funcție de activitatea sa chimică și se face mai greu sau mai ușor (după cum s'a amintit mai sus). Prin urmare, reciproc, tensiunea curentului electric, necesară pentru trecerea diferiților ioni în atomi neutri, trebue să fie diferită. In realitate, cu cât metalul se găsește mai la stânga în seria lui Volta, cu atât este mai grea separarea lui prin electroliză.

Pe diferența de tensiune, care se cere pentru precipitarea unor metale, sunt bazate anumite metode importante de separare ale acestora. Dacă, de

exemplu, avem o soluţie dintr'un amestec de săruri de Zn şi Cu, potrivind tensiunea, putem precipita practic tot cuprul pe electrod, iar zincul va rămâne în soluţie.

Intrucâtva diferit se va desfăşura procesul, dacă electroliza clorurii de cupru ($CuCl_2$) se va produce cu un anod de cupru. Deoarece atomii de Cu pierd electronii mai uşor decât ionii Cl', în acest caz în loc de separarea clorului vom asista la trecerea ionilor de Cu·· de pe anod în soluţie. Electroliza se va reduce, prin urmare, la transportarea cuprului dela anod la catod. Aceasta are o mare importanţă tehnică, deoarece permite purificarea cuprului cu ajutorul electrolizei.

La nichelare, anodul este de asemenea făcut din nichel şi de aceea concentraţia ionului Ni·· în soluţie rămâne tot timpul neschimbată. Această împrejurare din urmă este una din condiţiunile importante pentru obţinerea unui strat uniform şi des de metal pe obiectul de nichelat.

Deoarece descompunerea la electrozi a apei se produce mai uşor decât a ionilor multor electroliţi, la electroliza de exemplu a Na_2SO_4, la catod are loc degajarea hidrogenului (pe socoteala ionilor H· din apă), iar la anod se degajă oxigenul (după schema: $2\,OH' = H_2O + O + 2\,\ominus$). De aceea, spaţiul catodic se îmbogăţeşte cu ioni de Na şi OH', iar spaţiul anodic cu ioni de SO_4'' şi H·. Cu alte cuvinte, la primul se înmagazinează leşia alcalină liberă, iar la cel de al doilea acidul.

9. Pe acest fapt se bazează în particular o foarte uzuală metodă practică de identificare a polurilor din circuit de curent continuu. Cu ajutorul unei hârtii îmbibate cu un amestec de soluţii de Na_2SO_4 şi de fenolftaleină şi dacă pe ea, la o anumită distanţă, se pun capetele unor fire electrice, atunci lângă capătul care serveşte drept catod apare o pată de culoare roşu-liliachie, ca urmare a reacţiei fenolftaleinei cu leşia alcalină, care se formează prin electroliză.

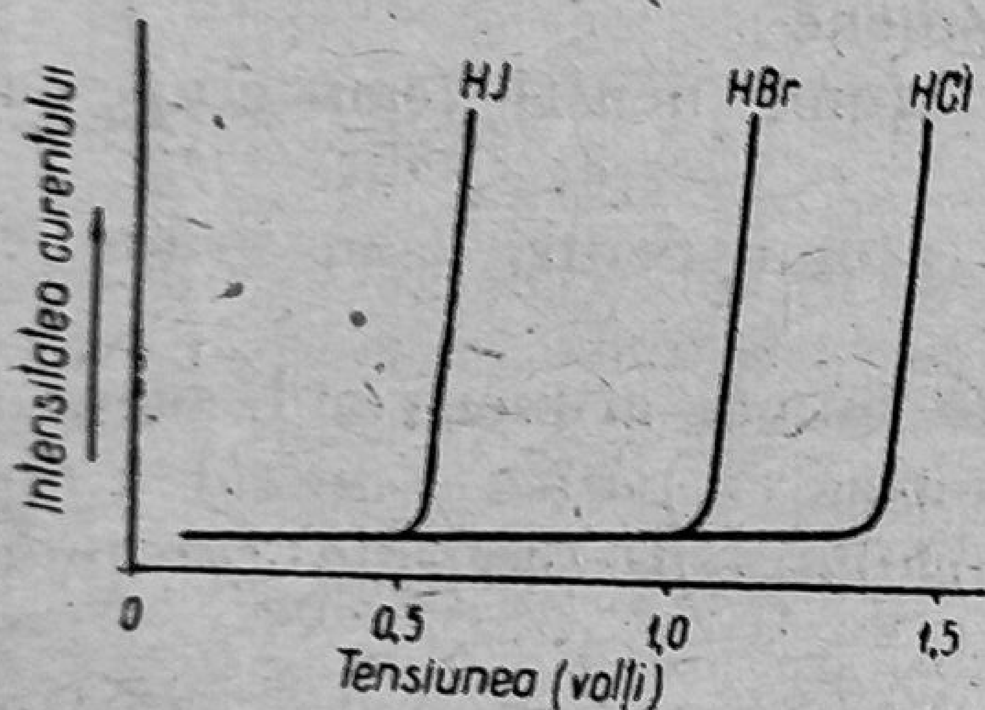


Fig. 128.— Potenţialele de descompunere a acizilor halogenaţi.

10. Tensiunea minimală necesară pentru descompunerea unui electrolit (adică aşa numitul *potenţial de descompunere*), se calculează, scăzând din mărimea potenţialului electrodic al anionului mărimea respectivă pentru cation. Astfel, de exemplu, potenţialul de descompunere al clorurii de zinc (în soluţia ei normală) $Z = 1,36 - (-0,76) = 2,12$ volţi, iar pentru $CuCl_2$, $Z = 1,36 - (+0,34) = 1,02$ volţi. De aici se vede că într'o soluţie dintr'un amestec de săruri trebue să se elimine întâi cuprul şi numai după depunerea acestuia zincul. Insă, deoarece potenţialul electrodic variază odată cu schimbarea concentraţiei soluţiei în ioni respectivi, eliminarea unui metal mai activ poate, în general, să înceapă încă înainte de precipitarea completă a celui mai puţin activ.

11. In mod experimental, potenţialul la descompunere poate fi determinat printr'o mărire consecutivă a tensiunii la electrozi şi prin măsurarea simultană a intensităţii curentului care trece prin electrolit. După cum se vede din figura 128, la atingerea acestui potenţial de descompunere, în urma degajării ionilor, intensitatea curentului creşte brusc.

Astfel pentru transformarea ionilor în atomi neutri se cer diferite tensiuni de curent, iar mărimea acestora depinde de natura chimică a elementului examinat. Mult mai simple sunt relaţiile referitoare la *cantitatea de electricitate*

care se consumă la electroliză. Fiecare ion monovalent, independent de natura lui chimică, primeşte sau cedează în acest caz un electron, un ion bivalent, sau primeşte doi, etc. Prin urmare, atât pentru descărcarea cât şi pentru degajarea unui ion-gram al oricărui element monovalent, în starea lui elementară, trebue întrebuinţată o aceeaşi cantitate de electricitate, pentru un ion-gram bivalent de două ori mai mult, etc. Legătura devine şi mai generală, dacă trecem la greutăţi echivalente, deoarece în acest caz se elimină şi diferenţa legată de valenţa ionilor. **Legea lui Faraday** (anul 1834) este valabilă pentru toţi electroliţii : *cantităţi egale de electricitate, trecute prin soluţiile diferiţilor electroliţi degajă cantităţi echivalente de ioni.* Astfel *96.500 de coulombi* (26,8 amper/oră) *degajă un gram echivalent din orice ion.* Legea lui Faraday ne dă posibilitatea de a efectua diverse calcule în legătură cu electroliza.

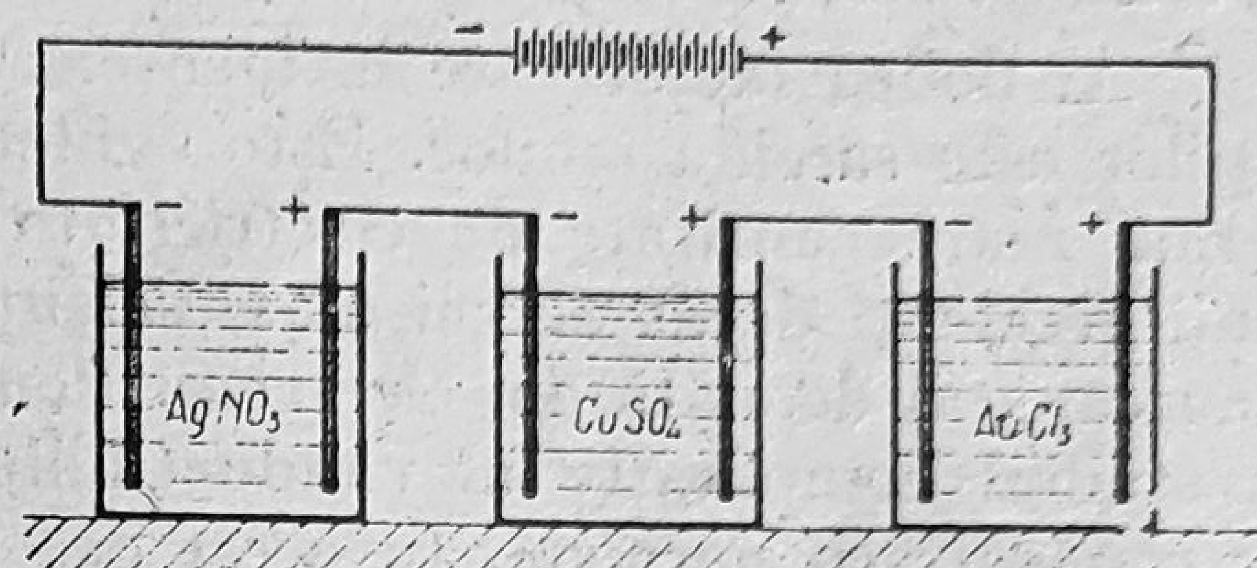


Fig. 129. — Ilustrarea legii lui Faraday.

Exemplu : Să presupunem că prin soluţiile indicate (fig. 129) a fost trecut timp de 10 minute un curent de 5 amperi. Se cere să se stabilească cât Ag, Cu şi Au se va precipita în acest timp pe catod. Deoarece intensitatea curentului la un amper corespunde cu trecerea unui coulomb pe secundă, pe toată durata experienţei prin soluţii au trecut $5 \cdot 60 \cdot 10 = 3000$ de coulombi. Prin urmare, se va detaşa prin precipitare :

$$\text{Ag} : \frac{107{,}9 \,.\, 3000}{1.96500} = 3{,}36 \text{ g} ; \quad \text{Cu} : \frac{63{,}6 \,.\, 3000}{2.96500} = 0{,}99 \text{ g} ; \quad \text{Au} : \frac{197{,}2 \,.\, 3000}{3.96500} = 2{,}04 \text{ g}$$

12. Este evident că graţie legii lui Faraday se pot determina foarte uşor *echivalenţii* : trebue doar cunoscută cantitatea în greutate a elementului degajat ori depus la o anumită cantitate de electricitate.

Exemplu : Dacă printr'o soluţie de sare de cadmiu, trece timp de 15 minute un curent de 10 amperi şi în acest interval de timp se depun 5,24 g de cadmiu catalitic, care va fi echivalentul lui? Pe baza legii lui Faraday avem :

$$\text{Cd} = \frac{5{,}24 \,.\, 96500}{15 \,.60 \,.10} = 56{,}2.$$

13. Ştiind că (III, § 2, 1) sarcina electronului este de $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ unităţi electrostatice absolute sau de $1{,}602 \,.10^{-19}$ coulombi, se poate calcula uşor, pe baza legii experimentale a lui Faraday, numărul lui Avogadro :

$$N = \frac{96\,500}{1{,}602 \,.10^{-19}} = 6{,}02 \cdot 10^{-23}$$

Tocmai pe această cale a şi fost găsită cea mai precisă valoare a acestui număr.

Prin cercetarea electrolizei, se poate uşor înţelege procesul de *conductibilitate electrică* a soluţiilor. Dacă ne întoarcem la fig. 127, atunci putem vedea cu uşurinţă că un curent (adică curentul de electroni) nu trece deloc prin lichid. Insă deoarece numărul electronilor obţinuţi la anod într'un timp este totuşi egal cu numărul celor cedaţi în acelaşi timp la catod, în circuitul

exterior curentul merge la fel, cum ar fi mers, dacă electronii ar fi trecut direct prin lichid; de aceea noi putem vorbi despre o „conductibilitate electrolitică" a soluțiilor.

Este dela sine înțeles că soluțiile ce nu conțin ioni, adică soluțiile neelectrolitice, nu sunt deloc conductibile pentru curentul electric. Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți depinde în primul rând de concentrația în ele a ionilor: cu cât aceasta este mai mare, cu atât va fi mai mare și conductibilitatea lor electrolitică.

Al doilea factor care influențează mult conductibilitatea electrică a soluțiilor este sarcina ionilor. Este evident că la o aceeași concentrație de ioni, o mai mare cantitate de electricitate poate fi „transmisă", de exemplu, de ionii bivalenți decât de cei monovalenți, deoarece fiecare ion bivalent cedează (sau capătă) deodată doi electroni. Pentru a înlătura influența valenței ionilor, la studiul comparativ al conductibilității electrice sunt întrebuințate soluții de concentrații normale. In acest caz sarcina mai mare a ionului se compensează printr'un conținut mai mic.

In fine, al treilea factor important este așa numita *mobilitate* a ionilor, ce caracterizează vitesa cu care el se deplasează într'o soluție. Cu cât ionii se mișcă mai repede, cu atât mai mulți dintre ei se vor descărca în unitatea de timp atât pe anod cât și pe catod și, prin urmare, cu atât va fi mai mare conductibilitatea electrolitică a soluției. Vitesele reale de mișcare ale ionilor sunt apropiate una de alta și la tensiunea obișnuită a curentului, ele sunt foarte mici (de ordinul centimetrilor pe oră). Mult mai mobili

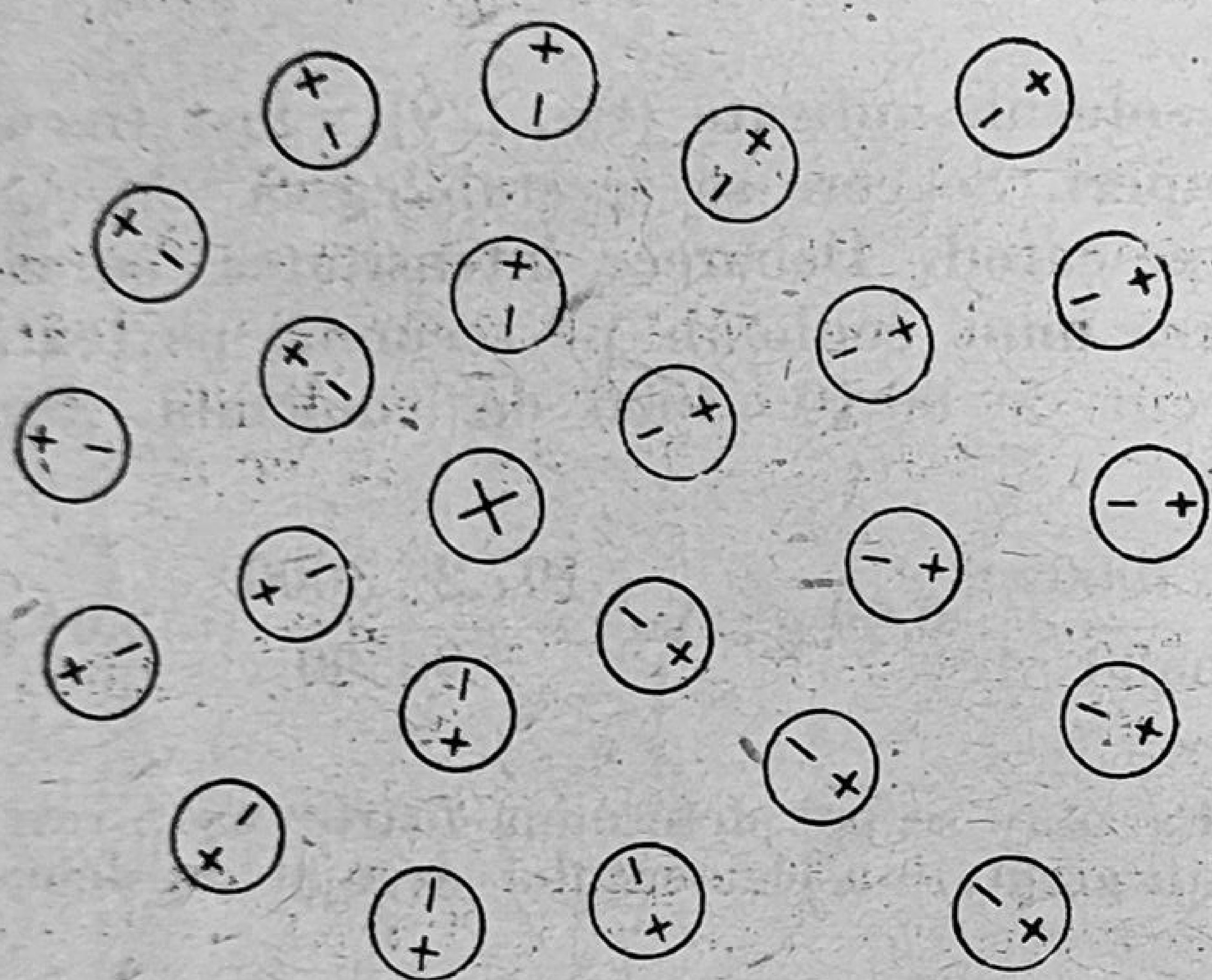


Fig. 130. — Schema hidratației ionului.

decât ceilalți sunt ionii OH' (aproximativ de $2^1/_2$ ori) și în special ionii H· (de circa 5 ori). De aceea soluțiile de baze tari și de acizi, de o aceeași concentrație normală, conduc curentul mai bine decât soluțiile sărurilor. La creșterea temperaturii, mobilitatea ionilor crește și astfel se mărește de obiceiu și conductibilitatea electrolitică a soluțiilor.

Vitezele absolute foarte reduse ale ionilor sunt determinate în mare măsură de hidratația lor. Moleculele de apă de pe lângă ion, se întorc spre el cu partea dipolului cu sarcina electrică contrarie (fig. 130).

De capătul liber al ultimului este atras al doilea strat de molecule, ș. a. m. d., până când forțele de atracție către ioni devin mai mici decât energia de agitație moleculară în soluție. Astfel, pe lângă ioni, se formează un înveliș „șubă" din molecule de apă, care se amestecă împreună cu ea prin mișcarea către electrod și acest lucru încetinește agitația în chestiune.

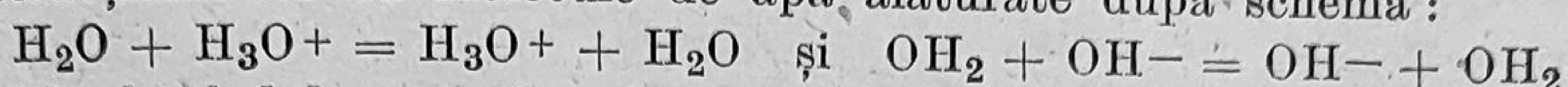
14. Energia de hidratare a unor ioni (kcal/g-ioni):

H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
280	121	98	80	74	63	470	375	338	312	528	476

NH_4^+	Ag^+	Tl^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	OH^-	NO_3^-	SCN^-	CCl_4^-	SO_4^{2-}
79	109	80	113	79	72	63	95	72	72	50	243

După cum se vede din datele arătate (Mişcenco 1947), energia de hidratare H^+ este cu mult mai mare decât la toţi ionii asemănători. Pentru ionii bivalenţi ea este încă şi mai mare.

15. Deosebit de intensă este mişcarea ionilor $H^{\cdot}$ şi OH' determinată de posibilitatea interacţiunii lor cu molecule de apă alăturate după schema:



$$H_2O + H_3O^+ = H_3O^+ + H_2O \quad \text{şi} \quad OH_2 + OH^- = OH^- + OH_2$$

Astfel *schimbul de protoni* are loc tot timpul în soluţiile alcaline şi acide. S'a stabilit de asemenea că existenţa medie a fiecărui ion individual H_3O^+ are o valoare abia de ordinul 10^{-11} secunde.

In lipsa curentului electric schimbul desordonat de protoni se face în toate direcţiile posibile. Din contră, prin stabilirea circuitului, acest schimb devine mai mult sau mai puţin regulat. Protonii trec din particulă în particulă, de preferinţă în direcţia de la anod spre catod. Din punct de vedere al efectului exterior, această mişcare este de forţă egală a ionilor $H^{\cdot}$ către catod sau OH' către anod; de fapt, rezistenţa mediului care trebue învinsă de către ceilalţi ioni în cursul mişcării lor, dispare în cazul acesta.

VI. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

§ *1*. **Lucrările lui Mendeleev**. Dintre toate concepțiile teoretice fundamentale ale chimiei contemporane, ca cea mai veche apare acea a constituției moleculare și atomice a substanțelor. Prima desvoltare a acestei concepții, despre care avem cunoștință, aparține filosofului indian Canada, care a trăit, după cât se pare, cu peste 500 de ani înaintea erei noastre. In acord uimitor cu concepțiile unei epoci mult mai înaintate, Canada susținea că substanțele sunt compuse din particole extrem de mici, dintre care — la rândul lor — fiecare se compune din altele, mai puține la număr, dar și mai mici și care nu pot fi divizate. Concepțiile lui Canada, larg răspândite în Asia antică, s'au reflectat în concepțiile filosofice ale unui oarecare număr de secte religioase budiste. E posibil că influența lor să se fi resimțit și în Europa și să se fi manifestat în operele filosofilor greci din antichitate, Leucip (anul 500 — 428 înaintea erei noastre) și elevul său Democrit (460—370 în. e. n.), care sunt în mod obișnuit considerați ca fondatori ai concepției moleculare-atomice. Dintre savanții care au prelucrat în trecut aceste concepții, trebue remarcat în special Lomonosov (1711—1765), a cărui teorie molecularo-atomică, prin profunzimea tratării, a întrecut cu mult concepțiile timpului său.

Meritul introducerii în știință a noțiunii de atom pe baze *experimentale* revine mai ales lui Dalton. Folosind rezultatele obținute de alți cercetători, cât și ale sale proprii, el a enunțat în 1803 legea proporțiilor multiple și aceea a proporțiilor definite (I, § 2), explicându-le pe baza acțiunii reciproce a atomilor elementelor. Această teorie a fost complet desvoltată de Dalton în lucrarea sa „Noul sistem al filosofiei chimice", apărută în anul 1808. Curând după apariție, opera sa a fost unanim recunoscută.

1. Punctele de plecare pentru teoria lui Dalton erau : pe de o parte legea proporțiilor multiple, iar pe de alta recunoașterea că cele mai stabile combinații dintre două elemente date sunt întotdeauna cele cu compoziția cea mai simplă, adică aceea, în care intră câte un atom din fiecare element. Ambele puncte de vedere nu sunt, nici pe departe, întotdeauna adevărate. Legea proporțiilor multiple ordinare este într'adevăr inaplicabilă pentru o serie de cazuri : de exemplu pentru aceiași oxizi ai azotului (I. § 2), când calculul nostru s'ar referi la unitatea de greutate a oxigenului și nu a azotului. Această aserțiune a lui Dalton asupra deosebitei stabilități a combinațiilor binare a produs în chimie o încurcătură extraordinară (așa de ex. ea a impus să se atribue apei formula HO) și a frânat în decurs de aproape 50 de ani, stabilirea greutăților atomice exacte, cât și a formulelor comun uzitate. Astfel teoria lui Dalton, acceptată în întregime de contemporanii săi, a înaintat știința cu mult (concluzia asupra existenței atomilor) și a frânat în același timp foarte mult desvoltarea ei.

Incercările alcătuirii unei sistematizări a elementelor chimice au început curând după acceptarea în știință a concepției atomistice. Printre primii învățați care au studiat cu succes chestiunea a fost Dobereiner. In 1829 el a publicat următoarea tabelă de „triade":

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	J

După cum arată Dobereiner, în fiecare din aceste „triade", în afară de analogia chimică, are loc următoarea regularitate, în legătură cu greutatea atomică: valoarea ei pentru elementul intermediar (de ex.: Na) este aproximativ egală cu media artmetică a mărimilor celor două extreme (Li și K). După Dobereiner au lucrat în aceeași direcție un număr de alți cercetători, însă în decursul celor 30 de ani ce au urmat, nu au fost obținute rezultate cât de puțin esențiale.

In anul 1858, Cannizzaro a publicat lucrarea sa teoretică „Rezumat al cursului de filosofie a chimiei", care readuce în discuție ipoteza lui Avogadro delimitând clar sensul de atom și de moleculă și contribuind în mod fundamental la stabilirea unor puncte de vedere uniforme asupra greutăților atomice cât și a formulelor combinațiilor. Aproape imediat după aceasta au putut avansa mult și lucrările de sistematizare a elementelor chimice. In anul 1863, Chancourtois le-a așezat în ordinea crescândă a greutăților atomice pe o linie elicoidală descrisă în jurul unui cilindru. Elementele asemănătoare în ceea ce privește proprietățile lor erau așezate astfel unul după celălalt. In același an, Newland a observat că dacă se scriu elementele chimice în ordinea creșterii greutăților lor atomice, în acest caz fiecare al șaptelea element repetă cu aproximație proprietățile primului. El numea această regularitate: „legea octavelor"

Primele trei octave ale lui Newland sunt arătate mai jos:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

Precum se vede, unele elemente (Mn, Fe) cad în „octavele" lui Newland dedesubtul altora cu totul diferite. Nici pentru „octavele" următoare, lucrurile nu stau mai bine. E interesant de remarcat că Newland a aplicat, printre cei dintâi, elementelor noțiunea numărului de ordine. Mai târziu, în 1864, apar lucrările lui Lothar Meyer și Odling.

Primul a cuprins „șase grupe de elemente bine carecterizate și legate între ele", după cum se arată în tabela de mai jos

Valența

IV	III	II	I	I	II
—	—	—	—	Li	(Be)
C	N	O	Fl	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
—	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	J	Cs	Ba
Pb	Bi	—	—	(Tl)	—

Odling a transformat lucrarea sa precedentă (1857) care se baza pe greutățile echivalente și se intitula „Greutățile atomice și simbolurile elementelor" și a publicat tabela de mai jos, fără să o completeze însă cu vreo explicație mai esențială :

			Mo 96	
H 1			—	W 184
			Pd 106,5	Au 196,5
				Pt 197
Li 7	Na 23	—	Ag 108	
Be 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	
B 11	Al 27,5	—	—	Hg 200
C 12	Si 28	—	Sn 118	Tl 203
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Pb 207
O 16	S 32	Se 79,5	Te 129	Bi 210
F 19	Cl 35,5	Br 80	J 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87,5	Ba 137	
	Ti 48	Zr 89,5	—	
	Cr 52,5	—	V 138	
	Mn 55	—		
	și altele			
	Fe,Ni,Co,Cu			

Ambii autori încercau să găsească relații precise între greutățile atomice ale diferitelor elemente. Aceasta însă nu a reușit nici unuia, cu toate că amândoi presimțeau existența unei oarecari regularități. „E neîndoielnic că există o regularitate pentru valorile numerice ale greutăților atomice „scrie Meyer. Mult mai precis se exprimă Odling : „ Fără îndoială că unele din relațiile aritmetice înfățișate în tabela precedentă par cu totul întâmplătoare,dar luate laolaltă ele sunt prea numeroase și prea limpede exprimate, pentru ca să nu depindă eventual de vreo lege necunoscută până acum.

Această lege a fost descoperită-abia după câțiva ani, de către Mendeleev (1834 — 1907). La fel ca și predecesorii săi (dar cu totul independent de cercetările lor) el aranja mai întâi toate elementele cunoscute până atunci după mărimea grutăților lor atomice, publicând în anul 1869 tabela de mai jos :

			Ti 50	Zr 90	? 180
			V 51	Nb 94	Ta 182
			Cr 52	Mo 96	W 186
			Mn 55	Rh 104,4	Pt 197,4
			Fe 56	Ru 104,4	Ir 198
			Ni=Co 59	Pd 106,6	Os 199
H 1			Cu 63,4	Ag 108	Hg 200
	Be 9,4	Mg 24	Zn 65,2	Cd 112	
	B 11	Al 27,4	? 68	U 116	Au 197?
	C 12	Si 28	? 70	Sn 118	
	N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210?
	O 16	S 32	Se 79,4	Te 128?	
	F 19	Cl 35,5	Br 80	J 127	
Li 7	Na 23	K 39	Rb 85,4	Cs 133	Tl 204
		Ca 40	Sr 87,6	Ba 137	Pb 207
		? 45	Ce 92		
		?Er 56	La 94		
		Y 60	Di 95		
		? In 75,6	Th 118?		

Această tabelă este evident mai plină decât aceea a lui Odling, fără a se deosebi principial de aceasta. Din contră, textul care o însoțește, conține toate momentele cele mai importante prelucrate în detaliu, cu un an mai târziu, pentru legea periodicității.

Printre acestea putem enumera următoarele, ca mai principale :

a) „Elementele grupate în ordinea greutăților atomice prezintă o adevărată *periodicitate* a proprietăților" ;

b) „*Mărimea* greutății atomice determină caracterul elementului, așa cum mărimea unei particule determină proprietățile corpului compus". De aceea, de ex. combinația S și Te, Cl și J etc., în asemănarea lor, prezintă și unele deosebiri foarte evidente" ;

c) „Trebue așteptată descoperirea încă a multor *elemente* necunoscute, de ex. analoage cu aluminiu și siliciu, elemente cu greutatea atomică între 65...75".

d) „Mărimea greutății atomice a elementului poate fi uneori corectată, cunoscându-i-se analogiile".

e) „Unele *analogii* ale elementelor sunt descoperite cu ajutorul greutății lor atomice."

In anul următor, 1870, apăru o nouă lucrare a lui Lothar Meyer în care el se referă deja la articolul lui Mendeleev și în care el redă un sistem de elemente care se deosebește oarecum ca formă de acela al lui Mendeleev, fiind în esență identic cu acesta. Terminându-și articolul, Meyer scria că :

„Ar fi prematur să se întreprindă schimbarea greutăților atomice, acceptate actualmente, pe asemenea baze nestabile".

Cu totul altfel însă s'a apropiat Mendeleev de această chestiune. Fiind ferm convins de faptul că descoperise una din cele mai importante legi ale naturii, Mendeleev a avut curajul s'o ia drept bază în aprecierea datelor sale experimentale. Pentru a releva legea periodicității în toată alcătuirea ei, se cerea să se grupeze unele elemente (Os, Ir, Pt, Au, Te, J, Ni, Co,) în discordanță cu valorile greutăților lor atomice, să se schimbe ultimele (vezi 1 § 5) pentru un șir de alte elemente (In, La, Y, Er, Ce, Th, U), și în sfârșit, să se admită necesitatea existenței unor elemente încă nedescoperite. Era nevoie de geniul unui Mendeleev pentru a înlănțui toate acestea și a le da, încă în articolul apărut în anul 1871, o expunere largă a legii periodicității cât și o formă a sistemului arătat mai jos, care este aproape identică cu cea actuală.

Fără a se mărgini numai să admită existența unor elemente încă nedescoperite, Mendeleev a dat, pe baza legii periodicității, caracterizarea lor chimică destul de amănunțită. El raționa în această privință în modul următor :

„ Dacă într'o grupă oarecare se găsesc elementele : R_1 R_2 R_3 și în rândul în care e cuprins unul dintre aceste elemente, de ex. R_2, se găsește înaintea sa elementul Q și după el elementul T, atunci proprietățile lui R_2 se determină în raport cu proprietățile elementelor R_1, R_3, Q și T. Așa de exemplu greutatea atomică $R_2 = \frac{1}{4}(R_1 + R_3 + Q + T)$. De ex. seleniul se găsește în grupa VI între sulf (S = 32) și telur, (Te=127), iar în rândul 5 înaintea sa stă arsenul (As = 75), iar după el bromul (Br = 80). De aici reiese că greutatea atomică a seleniului $= \frac{1}{4}(32 + 127 + 75 + 80) = 77{,}5$ cifră apropiată de realitate".

	Grupa I	Grupa II	Grupa III	Grupa IV	Grupa V	Grupa VI	Grupa VII	Grupa VIII Transitorie la grupa I
	H 1							
Elemente tipice	Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Perioada I r. 1	Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	
Perioada I r. 2	K 39	Ca 40	— 44	Ti 50 ?	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63
Perioada II r. 3	(Cu 63)	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	
Perioada II r. 4	Rb 85	Sr 87	(Y 88 ?)	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 104 Rh 104 Pd 104 Ag 108
Perioada III r. 5	(Ag 108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128 ?	J 127	
Perioada III r. 6	Cs 133	Ba 137	— 137	Ce 138 ?	—	—	—	—
Perioada IV r. 7	—	—	—	—	—	—	—	—
Perioada IV r. 8	—	—	—	—	Ta 182	W 184		Os 199 Ir 198 Pt 197 Au 197
Perioada V r. 9	(Au 197)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	
Perioada V r. 10	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	
Oxid salin superior	R_2O	R_2O_2 sau RO	R_2O_3	R_2O_4 sau RO_2	R_2O_5	R_2O_6 sau RO_3	R_2O_7	R_2O_8 sau RO_4
Combinație superioară cu hidrogenul			(RH_5)	RH_4	RH_3	RH_2	RH	

Proprietățile elementelor de greutăți atomice probabile : 44, 68 și 72 au fost prevăzute în modul cel mai amănunțit. „ Ar fi un câștig foarte important pentru latura teoretică a chestiunii, dacă măcar unul singur dintre elementele așteptate ar fi descoperit în mod sigur și proprietățile sale s'ar dovedi conforme cu cele prevăzute, pe baza comparațiilor, sprijinite pe sistemul natural", scria Mendeleev în articolul său din anul 1871.

In 1875 Lecoq de Boisbaudran a descoperit un nou element pe care l-a denumit galiu, caracterizat prin greutatea atomică 69,7. Patru ani după aceea, Nelson și Cleve au separat un element cu greutatea atomică 45,1, numindu-l scandiu. In sfârșit prin 1885 Winkler a descoperit germaniul (Ge), arătând că greutatea sa atomică este egală cu 72,6. Studierea mai amănunțită a celor trei

elemente şi a celor mai importante combinaţii ale lor, a desvăluit o minunată coincidenţă a proprietăţilor găsite pe cale experimentală cu cele prevăzute de Mendeleev. Datele indicate pentru germaniu pot servi drept exemplu:

Prevăzute de Mendeleev (1871)	Găsite de Winkler (1885—1886)
Greutatea atomică ~ 72	Greutatea atomică 72,6
Greutatea specifică ~ 5,5	Greutatea specifică 5,35
Metalul nu va înlocui hidrogenul din acizi	Metalul nu se disolvă în HCl şi H_2SO_4 diluat
Formula oxidului EO_2	Formula oxidului GeO_2
Greutatea specifică a oxidului ~ 4,7	Greutatea specifică a oxidului 4,70
Oxidul se va reduce destul de uşor în metal	GeO_2 se reduce în metal prin încălzire într'un curent de hidrogen.
Proprietăţile fundamentale ale hidroxidului se vor manifesta foarte slab. Sărurile sale vor fi uşor descompuse de apă.	Proprietăţile fundamentale $Ge(OH)_4$ nu sunt caracterizate Sărurile germaniului se descompun uşor în apă
Clorura, de formulă ECl_4, va fi un lichid cu temperatura de fierbere de cca 90° şi cu o greutate specifică de cca 1,9.	$GeCl_4$ este un lichid cu temperatura de fierbere de 83° şi cu greutatea specifică 1,887

După însăşi precizarea lui Mendeleev legea periodicităţii se bazează pe faptul că „*proprietăţile elementelor* (şi în consecinţă şi ale corpurilor mai simple ori mai complicate formate din ele) *se găsesc într'o dependenţă periodică de greutăţile lor atomice*" La început ea a fost primită cu foarte multă rezervă de către contemporanii săi. De abia după confirmarea modificărilor aduse de către Mendeleev greutăţilor atomice, în speecial prin descoperirea Ga, Se şi Ge, cât şi prin coinciderea proprietăţilor acestora cu cele prevăzute, a fost deschisă calea recunoaşterii unanime pentru legea periodicităţii. Ea a fost definitiv acceptată în jurul anului 1890.

Importanţa ştiinţifică generală a lucrărilor lui Mendeleev poate fi caracterizată în modul cel mai fericit, prin cuvintele lui Engels:

„Mendeleev, aplicând fără să-şi dea seama legea hegeliană a trecerii cantităţii în calitate, a realizat în ştiinţă o performanţă care merită fără discuţie să stea alături de descoperirea lui Leverrier care a calculat orbita lui Neptun, pe atunci încă planetă necunoscută". In chimia propriu zisă, legea periodicităţii a inaugurat o nouă epocă, iar valoarea ei pentru această ştiinţă este cu totul excepţională.

2. După recunoaşterea definitivă a legii periodicităţii s'a făcut, din diverse locuri şi nu odată, încercarea de a se disputa meritul descoperirii ei, în folosul cutărui sau cutărui învăţat. Asupra acestei atitudini, însuşi Mendeleev a scris următoarele în 1906: „Confirmarea unei legi poate fi făcută numai deducând dintr'însa unele consecinţe care fără ajutorul ei sunt imposibile şi neaşteptate şi dacă aceste consecinţe pot fi confirmate printr'un control experimental. De aceea, considerând legea periodicităţii, în ceea ce mă priveşte, am dedus din ea (1869—1871) astfel de concluzii logice încât s'a putut învedera, dacă ea e justă sau nu. Fără un asemenea mod de investigaţie nu se poate confirma niciuna din legile naturii. Nici Chacourtois căruia i se atribue descoperirea legii periodicităţii, nici Newlands pe care-l propun englezii, nici Lothar Meyer

pe care unii îl citează ca pe fondatorul legii periodicității, nu au riscat să prevadă însușiri de ale elementelor încă nedescoperite, să schimbe „greutăți atomice deja acceptate" și, în general, să scoată legea periodicității ca pe ceva cât mai nou, ca pe o lege exactă a naturii, putând astfel cuprinde fapte încă negeneralizate până astăzi, așa cum am făcut-o eu dela început". Intr'adevăr se poate spune despre toți savanții enumerați (inclusiv Odling), că aveau legea periodicității„ în mână", dar cu toate acestea nu au descoperit-o.

§ 2. **Desvoltarea legii periodicității**. Primul examen mai serios pe care a trebuit să-l suporte legea periodicității, curând după recunoașterea sa generală, a fost descoperirea argonului (Raleygh și Ramsay, în anul 1893). Conform greutății sale atomice (39,9), acest nou element trebuia să se situeze între potasiu (39,1) și calciu (40,1), unde nu se găsea pentru acesta un loc liber. Abia după ce s'a descoperit heliul pe pământ și alte gaze inerte, a devenit limpede că toate aceste elemente fac parte dintr'o grupă deosebită „zerovalentă" care trebue așezată în sistem, după grupa a șaptea.

Astfel pericolul, care amenința însăși existența sistemului periodic, amenințare apărută odată cu descoperirea argonului, s'a transformat grație descoperirii celorlalte gaze inerte într'o victorie, sistemul lui Mendeleev devenind și mai deplin, mai complet.

Următoarea etapă mai importantă în desvoltarea legii periodicității (1912) e legată de lucrările lui Moseley (III, § 3), care au adus acestei legi, în același timp, atât o negare cât și o confirmare. Prima avea, principial, o importanță teoretică, având în vedere faptul că hotărîtoare pentru structura atomică apărea sarcina pozitivă a nucleului, care trebuia să fie luată drept bază pentru sistemul periodic (exprimată numeric prin numărul atomic) și nu greutatea atomică, cum susținea Mendeleev.

Confirmarea reieșea în chip direct din negare, verificându-se justețea aranjării în sistem a unor elemente care, din punctul de vedere al greutății lor atomice luate drept bază, nu se găseau la locurile lor. Dacă nu am ține seama de Os, Ir, Pt și Au, pentru care greutățile lor atomice au fost corectate în urmă, chiar de atunci, de la apariția sistemului, s'au prezentat deja două asemenea cazuri : cobaltul (greutatea atomică 58,9) a fost pus de către Mendeleev înaintea nichelului (58,7), telurul (127,6) înaintea iodului (126,9). Această abatere dela principiul comun al aranjării după greutățile atomice era imperios dictată de către proprietățile elementelor considerate, după cum de ex. telurul era foarte asemănător seleniului, dar cu totul deosebit de brom, ca proprietăți. Dimpotrivă iodul seamănă foarte mult cu bromul, dar nu seamănă deloc cu seleniul. După descoperirea gazelor inerte s'a mai adăugat o a treia contrazicere : argonul (39,9) apare înaintea potasiului (39,1). Toate aceste contraziceri au căzut însă în urma lucrărilor lui Moseley, deoarece din punctul de vedere al noii baze — sarcina nucleului — sistemul lui Mendeleev s'a dovedit cu totul just : cobaltului îi corespunde într'adevăr pătrățelul Nr. 27, nichelului Nr. 28 ș. a. m. d.

Odată cu aceasta, rezultatele lucrărilor lui Moseley au precizat legea periodicității și privința chestiunii extrem de importante a numărului elementelor încă nedescoperite. Forma, pe atunci acceptată, a sistemului periodic, a lăsat pe de o parte posibilitatea propunerii existenții unui număr de elemente de tranziție, între hidrogen (care se așeza în grupa I) și heliu, iar pe de altă parte conținea o nelămurire privitoare la numărul și aranjarea elementelor

în intervalul dintre Ba și Ta. Lucrările lui Moseley au confirmat că între hidrogen și heliu nu pot fi alte elemente și că numărul total de elemente dintre Ba și Ta trebue să fie egal cu 16.

In felul acesta, dacă numărul elementelor cuprinse între Ba (Nr. 56) și Ta (Nr. 73) a fost precizat, a mai rămas încă neclară repartiția lor în sistem. Soluția acestei probleme a fost dată de teoria lui Bohr.

Raționamentul său pentru explicarea structurii atomice a elementelor a fost aproximativ următorul : Dacă se trece dela atomi ușori la alții mai grei, am putea imagina o astfel de trecere ca având loc pe calea introducerii succesive de protoni în nucleu cât și a unui număr corespunzător de electroni în stratul periferic al atomului. Astfel se naște concomitent o problemă : electronii nou adăugați vor forma oare un strat nou sau se vor include într'unul deja existent : Ea se poate rezolva pe de o parte conducându-ne după considerațiunile de ordin general asupra stabilității relative a diferitelor structuri posibile, iar pe de altă parte prin analogiile spectrelor. Aceasta a și făcut-o Bohr (1922).

S'a dovedit, de exemplu, că trecerea dela argon (Nr. 18) la potasiu (Nr. 19) este legată de apariția unui nou strat electronic, iar trecerea dela potasiu la calciu (Nr. 20) este legată de includerea electronului adăugat la cei existenți în stratul periferic, iar la scandiu (Nr. 21) din toate cele trei structuri 2, 8, 8, 2, 1 ; 2, 8, 8, 3, și 2, 8, 9, 2, cea mai stabilă e tocmai ultima, corespunzând includerii electronului nou în stratul al doilea din exterior.

Dintre elementele care urmează după scandiu, titanul are structura 2, 8, 10, 2, vanadiul 2, 8, 11, 2, etc. Mai departe, completarea celui de al doilea strat electronic periferic se oprește abia la cupru (Nr. 29), al cărui atom corespunde structurii 2, 8, 18, 1. Repartizarea electronilor pe straturi în atomii elementelor ce sunt și mai grele este arătată în tabela de mai jos, care reprezintă sistemul periodic al elementelor în forma propusă de Werner.

1. Repartizarea electronilor pe straturi, așa după cum este arătat aici, corespunde datelor lui Bohr (1922) și Stoner (1924). Ulterior s'a observat că atomii câtorva elemente stinghere manifestă unele devieri neînsemnate și individuale dela calea comună a varietăților structurii atomice. Dintre acestea fac parte Cr (structură mai stabilă 2, 8, 13, 1), elementele cuprinse între Nb (2, 8, 18, 12, 1) până la Rh (2, 8, 18, 16, 1) apoi Pd (2, 8, 18, 18, 0) și Pt (2, 8, 18, 32, 17, 1). Deoarece influența unor astfel de devieri stinghere asupra proprietăților chimice ale elementelor nu poate fi deocamdată definită cu niciun chip, în liniile mari ale tratatului se menține repartizarea după Bohr-Stoner, devierile fiind dovedite necomplexe și astfel se vădesc mai limpede trăsăturile fundamentale ale unei regularități în varietatea structurilor atomice.

Prin cercetarea elementelor care urmează imediat după bariu (2, 8, 18, 18, 8, 2) s'a dovedit că la lantan (Nr. 57) noul electron se include în al *doilea* strat periferic, iar la atomii lantanidelor (Nr. 58, 59 etc.) în al *treilea* strat periferic. Pentru o stabilitate mai mare a sistemului el trebue să aibă totuși într'o anumită limită o completare. O asemenea limită ne apare prin prezența a 32 de electroni într'un atare strat, ceea ce ar corespunde elementului Nr. 71.

La elementul următor, Nr. 72, electronul nou trebue să se includă în al *doilea* strat periferic. In consecință acest element trebue să aibă structura 2, 8, 18, 32, 10, 2, iar din punct de vedere chimic să fie analog nu cu lantanidele

Sistemul periodic al elementelor D. I. Mendeleev (după Werner)

1 H 1																	2 He 2
3 Li 1 2											4 Be 2 2	5 B 3 2	6 C 4 2	7 N 5 2	8 O 6 2	9 F 7 2	10 Ne 8 2
11 Na 1 8 2											12 Mg 2 8 2	13 Al 3 8 2	14 Si 4 8 2	15 P 5 8 2	16 S 6 8 2	17 Cl 7 8 2	18 Ar 8 8 2
19 K 1 8 8 2	20 Ca 2 8 8 2	21 Sc 2 9 8 2	22 Ti 2 10 8 2	23 V 2 11 8 2	24 Cr 2 12 8 2	25 Mn 2 13 8 2	26 Fe 2 14 8 2	27 Co 2 15 8 2	28 Ni 2 16 8 2	29 Cu 1 18 8 2	30 Zn 2 18 8 2	31 Ga 3 18 8 2	32 Ge 4 18 8 2	33 As 5 18 8 2	34 Se 6 18 8 2	35 Br 7 18 8 2	36 Kr 8 18 8 2
37 Rb 1 8 18 8 2	38 Sr 2 8 18 8 2	39 Y 2 9 18 8 2	40 Zr 2 10 18 8 2	41 Nb 2 11 18 8 2	42 Mo 2 12 18 8 2	43 2 13 18 8 2	44 Ru 2 14 18 8 2	45 Rh 2 15 18 8 2	46 Pd 2 16 18 8 2	47 Ag 1 18 18 8 2	48 Cd 2 18 18 8 2	49 In 3 18 18 8 2	50 Sn 4 18 18 8 2	51 Sb 5 18 18 8 2	52 Te 6 18 18 8 2	53 J 7 18 18 8 2	54 Xe 8 18 18 8 2
55 Cs 1 8 18 18 8 2	56 Ba 2 8 18 18 8 2	57—71 pământuri rare	72 Hf 2 10 32 18 8 2	73 Ta 2 11 32 18 8 2	74 W 2 12 32 18 8 2	75 Re 2 13 32 18 8 2	76 Os 2 14 32 18 8 2	77 Ir 2 15 32 18 8 2	78 Pt 2 16 32 18 8 2	79 Au 1 18 32 18 8 2	80 Hg 2 18 32 18 8 2	81 Tl 3 18 32 18 8 2	82 Pb 4 18 32 18 8 2	83 Bi 5 18 32 18 8 2	84 Po 6 18 32 18 8 2	85 7 18 32 18 8 2	86 Rn 8 18 32 18 8 2
87 1 8 18 32 18 8 2	88 Ra 2 8 18 32 18 8 2	89 Ac 2 9 18 32 18 8 2	90 Th 2 10 18 32 18 8 2	91 Pa 2 11 18 32 18 8 2	92 U 2 12 18 32 18 8 2												

Elemente ; pământuri rare

57 La 2 9 18 18 8 2	58 Ce 2 9 19 18 8 2	59 Pr 2 9 20 18 8 2	60 Nd 2 9 21 18 8 2	61 2 9 22 18 8 2	62 Sm 2 9 23 18 8 2	63 Eu 2 9 24 18 8 2	64 Gd 2 9 25 18 8 2	65 Tb 2 9 26 18 8 2	66 Dy 2 9 27 18 8 2	67 Ho 2 9 28 18 8 2	68 Er 2 9 29 18 8 2	69 Tu 2 9 30 18 8 2	70 Yb 2 9 31 18 8 2	71 Cp 2 9 32 18 8 2

care-l preced, ci cu zirconiul (2, 8, 18, 10, 2,). De aceea după cum a arătat Bohr, el trebue căutat nu în minereurile unde se găsesc de obiceiu lantanidele (unde cu mult înainte elementul Nr. 72 a fost căutat zadarnic), ci în minereurile zirconice. Orientându-se după aceste indicațiuni, Koster și Hevessy au găsit în anul următor (1923) elementul Nr. 72 (Hf) în minereul norvegian de zirconiu.

Descoperirea hafniului a constituit nu numai un triumf al teoriei lui Bohr, dar a permis să se şi fixeze în mod definitiv repartizarea unor elemente în sistemul periodic: anume toate lantanidele (Nr. 58...71), întrucât ele caracterizându-se printr'o completare a stratului electronic în adânc (de aceea se şi găsesc foarte apropiate prin proprietățile lor chimice) ele trebue să fie atribuite uneia şi aceleiaşi grupe şi anume celei de a treia. Dat fiind că singur hafniul s'a dovedit a fi analogul imediat al zirconiului, sistemul a fost definitivat nu numai din punct de vedere al numărului de elemente, dar şi în ceea ce priveşte aranjarea lor.

Importanța fundamentală a teoriei lui Bohr, pentru legea periodicității, nu consistă totuşi în determinarea repartizării unor elemente. Dând o imagine varietăților succesive ale structurilor atomice, ce sunt însoțite de reveniri periodice ale unor formațiuni electronice asemănătoare,-Bohr a descoperit în acelaşi timp şi *sensul fizic* al legii periodicității. Se poate spune că numai prin desvoltarea teoriei lui Bohr am ajuns să înțelegem sistemul periodic nu numai ca formă, dar şi ca fond.

§ 3. **Structura sistemului periodic**. Fiind o expresie concretă a legii periodicității, sistemul de elemente al lui Mendeleev (vezi I, § 5) este compus din *perioade* şi din *grupe*. Sunt *şapte* perioade în sistem, dintre care trei *mici* şi patru *mari*. Fiecare perioadă (în afară de prima şi de ultima) conține elemente ale căror structuri electronice apar intermediare între structurile a două gaze nobile consecutive.

He (2) — Ne (2,8) — Ar (2, 8, 8) — Kr (2, 8, 18, 8) — Xe (2, 8, 18, 18, 8) — Rn (2, 8, 18, 32, 18, 8)

Dintre perioadele mici, prima conține numai hidrogenul şi heliul, iar celelalte două conțin câte 8 elemente. Dintre perioadele mari, a patra şi a cincea conțin câte 18 elemente, a şasea 32 de elemente, iar a şaptea rămâne incompletă. Caracterul general al varietăților structurilor electronice ale atomilor, pe perioade separate, e bine redată în tabela de mai jos.

Perioada	Numere atomice		Elemente	Numărul electronilor în diferitele straturi						
				K $n=1$	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6	Q 7
1	1	2	H → He	1→2						
2	3	10	Li → Ne	2	1→8					
3	11	18	Na → Ar	2	8	1→8				
4	19	36	K → Kr	2	8	8→18	1→8			
5	37	54	Rb → Xe	2	8	18	8→18	1→8		
6	55	86	Cs → Rn	2	8	18	18→32	8→18	1→8	
7	87	92	Nr 87 → U	2	8	18	32	18	8→12	1→2

1. După cum s'a văzut mai înainte (IV, § 2, 5), caracterizarea perfectă a fiecărui electron în parte, fie într'un atom fie în altul, poate să fie dată pe baza a patru numere cuantice. Exprimarea uneia dintre cele mai importante generalizări fizice, *principiul lui Pauli* (1925), afirmă că *într'un atom nu pot exista concomitent doi electroni ce s'ar caracteriza printr'o aceeaşi semnificaţie a tuturor numerelor cuantice.*

Din principiul lui Pauli reiese că în stratul electronic, care corespunde unui număr cuantic n, pot fi conţinuţi cel mult atâţi electroni câte combinaţii diferite ne pot da celelalte numere cuantice l, m_l şi m_s.

Calculul acestor combinaţii se simplifică, dacă se are în vedere că m_s poate lua numai două valori precis determinate: (+ 1/2 şi − 1/2), adică întotdeauna numărul combinaţiilor l şi m_l se dublează. Dar numărul cuantic magnetic depinde direct de cel secundar şi ia $2l + 1$ valori diferite. De aceea, în calculul final numărul combinaţiilor care ne interesează (adică numărul maxim posibil de electroni în strat) este egal cu dublul numărului valorilor posibile ale lui m_l. Dăm mai jos o schemă a calculului pentru primele patru straturi:

n	e	m_l	Numărul maxim de electroni în strat
1	0	0	2
2	0 1	0 − 1, 0, + 1	8
3	0 1 2	0 − 1, 0, + 1 − 2, − 1, 0, + 1, + 2	18
4	0 1 2 3	0 − 1, 0, + 1 − 2, − 1, 0, + 1, + 2 − 3, − 2, − 1, 0, + 1, + 2, + 3	32

Schema arată înainte de toate că numerele caracteristice sistemului periodic al elementelor — 2, 8, 18, 32 — decurg în mod necesar din teoria structurii atomilor. In acelaşi timp ea relevă interdependenţe numerice interesante: numărul general al valorilor posibile ale lui m_l este egal cu n^2, iar numărul maxim din punct de vedere teoretic al electronilor în strat este de $2\,n^2$.

Confruntarea ultimului rezultat cu datele reale ale completării straturilor redate în tabela de mai sus, arată că primul şi al doilea strat se completează într'adevăr până la o repartiţie maximă corespunzătoare perioadelor 1 şi 2, în timp ce al doilea strat dobândeşte o structură definitivă abia în perioada a **4**-a, iar al patrulea numai în perioada a **6**-a.

O asemenea „rămânere în urmă" este condiţionată de o puternică respingere reciprocă a electronilor aflaţi în straturile cu mulţi electroni, care este învinsă abia la o creştere suficientă a sarcinii pozitive a nucleului.

2. Pe baza diferitelor valori posibile m_l care corespund diferitelor valori pentru l, se poate uşor stabili capacitatea maximă a subgrupelor unui strat sau a altuia.

Subgrupa	s	p	d	f	g
Capacitatea maximă. . .	2	6	10	14	18

Completarea acestor subgrupe cu electroni pe măsura creşterii numărului atomic al elementului (§ 2) are loc în aşa fel, încât fiecare electron nou adăugat tinde să ocupe nivelul energetic inferior (din cele incomplete), deoarece acesta corespunde unei legături mai trainice între el şi nucleu. Completările vin în ordinea următoare:

$1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, ($4s$, $3d$), $4p$, ($5s$, $4d$), $5p$, ($6s$, $5d$, $4f$), $6p$, ($7s$, $6d$, $5f$).

După cum se vede din fig. 131, subgrupele electronice puse în paranteză se caracterizează prin nivele energetice apropiate. In legătură cu aceasta se explică şi devierile individuale ale unor elemente faţă de succesiunea obişnuită a varietăţilor structurilor electronice (§ 2, 1). O caracteristică cu totul originală o oferă legăturile dintre subgrupele $5d$ şi $4f$. După completarea tuturor subgrupelor precedente (pentru atomul Ba), primul dintre electronii următori ocupă orbita din stratul $5d$ (atomul La), apoi se completează în întregime sub grupa $4f$ (atomii lantanidelor) şi abia după aceasta se termină structura subgrupei $5d$. Repartizarea electronilor pe subgrupe de fiecare atom se vede din datele tabelei de mai jos. Fiecare subgrupă definitiv completată, dă un nor electronic, având o simetrie sferică. Cu toate acestea, valorile maxime ale densităţii electronice din toate subgrupele ce corespund celui mai important număr cuantic n,unul şi acelaşi sunt apropiate una de alta. De aceea norul lor formează în totalitatea lui un strat sferic cu o densitate electronică maximă, situat la o anumită distanţă dela nucleu (vezi fig. 89).

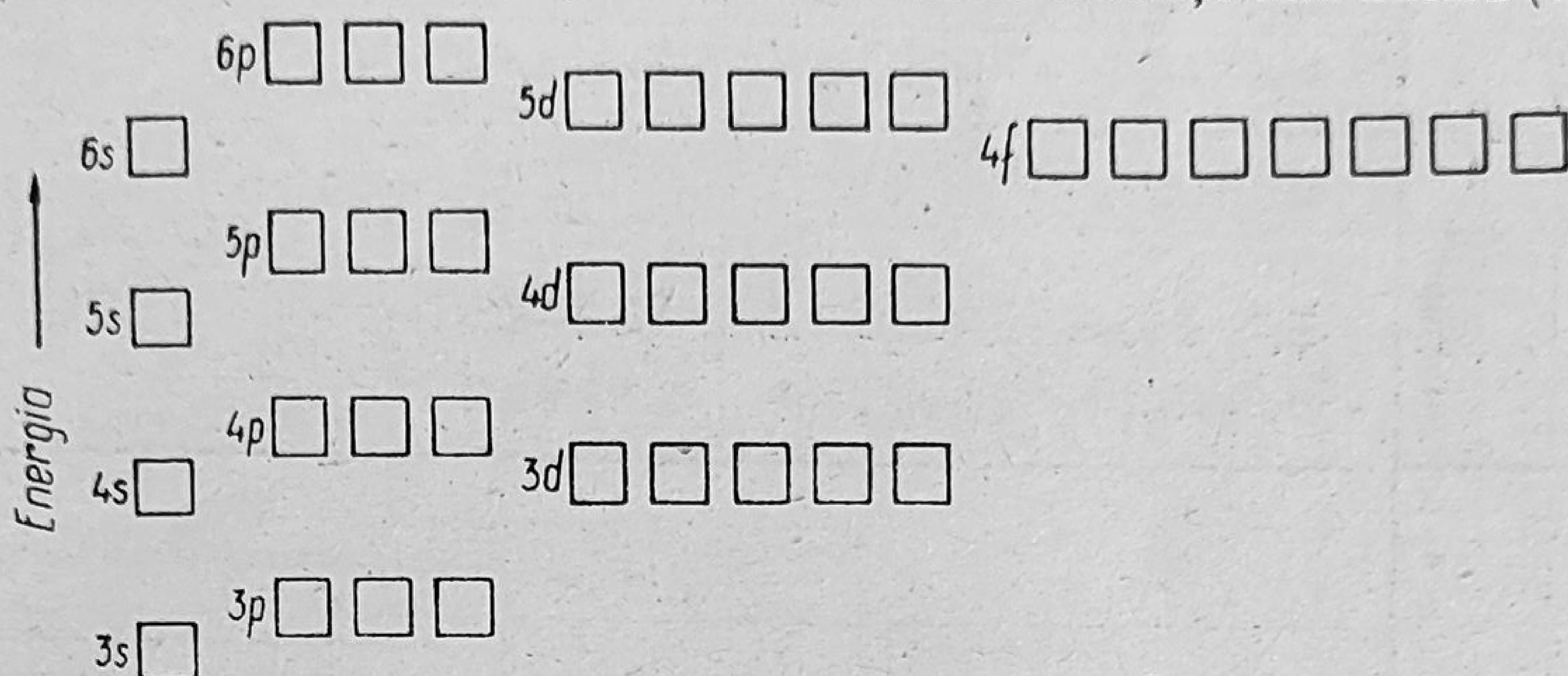


Fig. 131. — Schema nivelurilor energetice a subgrupelor electronice.

4. Pe baza principiului lui Pauli, cât şi a concepţiei rolului determinant al spinului electronic în prezenţa forţelor de combinare (III, § 4, 2), a fost construită aşa numita *teorie a spinului de valenţă*, care poate fi considerată drept o încercare spre o desvoltare ulterioară a ideilor lui Lewis. In virtutea acestei teorii (F. London 1928), se condiţionează prezenţa legăturii de valenţă dintre doi atomi de o compensare reciprocă a spinilor de valenţă ai electronilor, astfel că perechea electronică obţinută intră în straturile electronice periferice ale celor doi atomi.

Valorile posibile ale valenţei unuia sau altuia dintre atomi, se determină prin variantele posibile de existenţă a spinilor electronici necompensaţi. Aceste variante pot fi deduse din caracteristicele fundamentale ale atomului—numărul electronilor din stratul său periferic cât şi capacitatea maximă a acestuia. Pentru a ajunge la o astfel de concepţie, este bine de a exprima capacitatea stratului prin numărul nucleelor independente de electroni, dintre care fiecare este în stare să cuprindă cel mult o singură pereche electronică. Din cele de mai sus (3) rezultă că numărul unor astfel de nuclee electronice în strat, trebue să fie egal cu pătratul numărului său cuantic principal. Astfel atomii metaloizi din perioada a doua se caracterizează prin prezenţa a patru atari nuclee electronice : un nucleu electronic s şi trei nuclee electronice p.

Admiţând teoria spinului electronic, valenţa acestor atomi reiese din schemă (fig. 132). Cu şapte electroni proprii ai fluorului se pot repartiza în patru nuclee electronice şi într'un singur fel, în care stratul exterior să aibă posibilitatea să mai admită numai un singur electron. De aici rezultă că fluorul nu poate fi decât monovalent.

Pentru atomul de oxigen sunt posibile două repartizări diferite ale electronilor în nucleele electronice. In prima, toţi spinii nucleurilor electronice se compensează reciproc, astfel încât valenţa atomului este egală cu zero. In a doua există doi spini de nuclee electronice necompensaţi şi în consecinţă valenţa este egală cu doi. Dintre aceste două variante ale atomului de oxigen, cea de a doua este cea normală, deoarece în limitele fiecărei subgrupe electronii corespunzători tind să completeze numărul maxim al nucleelor electronice cuantice (regula lui Hund). Astfel bivalenţa oxigenului se deduce direct din caracteristica electronică a atomului său. O valenţă superioară pentru oxigen este considerată imposibilă (deoarece ar cere aplicarea nivelului energetic superior $3s$).

Repartizarea electronilor în atomi

Stratul		K	L	M	N
n		1	2	3	4
l		0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Subgrupa		1s	2s 2p	2s 3p 3d	4s 4p 4 d 4f
1	H	1			
2	He	2			
3	Li	2	1		
4	Be	2	2		
5	B	2	2 1		
6	C	2	2 2		
7	N	2	2 3		
8	O	2	2 4		
9	F	2	2 5		
10	Ne	2	2 6		
11	Na	2	2 6	1	
12	Mg	2	2 6	2	
13	Al	2	2 6	2 1	
14	Si	2	2 6	2 2	
15	P	2	2 6	2 3	
16	S	2	2 6	2 4	
17	Cl	2	2 6	2 5	
18	Ar	2	2 6	2 6	
19	K	2	2 6	2 6	1
20	Ca	2	2 6	2 6	2
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2
23	V	2	2 6	2 6 3	2
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2
27	Co	2	2 6	2 6 7	2
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6

Stratul		K	L	M	N	O	P
n		1	2	3	4	5	6
l					0 1 2 3	0 1 2	0 1 2
Subgrupa					4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d	6s 6p 6d
37	Rb	2	8	18	2 6	1	
38	Sr	2	8	18	2 6	2	
39	Y	2	8	18	2 6 1	2	
40	Zr	2	8	18	2 6 2	2	
41	Nb	2	8	18	2 6 4	1	
42	Mo	2	8	18	2 6 5	1	
43	—	2	8	18	2 6 6	1	
44	Ru	2	8	18	2 6 7	1	
45	Rh	2	8	18	2 6 8	1	
46	Pd	2	8	18	2 6 10	0	
47	Ag	2	8	18	2 6 10	1	
48	Cd	2	8	18	2 6 10	2	
49	In	2	8	18	2 9 10	2 1	
50	Sn	2	8	18	2 6 10	2 2	
51	Sb	2	8	18	2 6 10	2 3	
52	Te	2	8	18	2 6 10	2 4	
53	J	2	8	18	2 6 10	2 5	
54	Xe	2	8	18	2 6 10	2 6	
55	Cs	2	8	18	2 6 10	2 6	1
56	Ba	2	8	18	2 6 10	2 6	2
57	La	2	8	18	2 6 10	2 6 1	2
58	Ce	2	8	18	2 6 10 1	2 6 1	2
59	Pr	2	8	18	2 6 10 2	2 6 1	2
60	Nd	2	8	18	2 6 10 3	2 6 1	2
61	—	2	8	18	2 6 10 4	2 6 1	2
62	Sm	2	8	18	2 6 10 5	2 6 1	2
63	Eu	2	8	18	2 6 10 6	2 6 1	2
64	Gd	2	8	18	2 6 10 7	2 6 1	2
65	Tb	2	8	18	2 6 10 8	2 6 1	2
66	Dy	2	8	18	2 6 10 9	2 6 1	2
67	Ho	2	8	18	2 6 10 10	2 6 1	2
68	Er,	2	8	18	2 6 10 11	2 6 1	2
69	Tu	2	8	18	2 6 10 12	2 6 1	2
79	Yb	2	8	18	2 6 10 13	2 6 1	2
71	Cp	2	8	18	2 6 10 14	2 6 1	2

Stratul		K	L	M	N	O	P	Q
n		1	2	3	4	5	6	7
l						0 1 2	0 1 2	0
Subgrupa						5s 5p 5d	6s 6p 6d	7s
72	Hf	2	8	18	32	2 6 2	2	
73	Ta	2	8	18	32	2 6 3	2	
74	W	2	8	18	32	2 6 4	2	
75	Re	2	8	18	32	2 6 5	2	
76	Os	2	8	18	32	2 6 6	2	
77	Ir	2	8	18	32	2 6 7	2	
78	Pt	2	8	18	32	2 6 9	1	
79	Au	2	8	18	32	2 6 10	1	
80	Hg	2	8	18	32	2 6 10	2	
81	Tl	2	8	18	32	2 6 10	2 1	
82	Pb	2	8	18	32	2 6 10	2 2	
83	Bi	2	8	18	32	2 6 10	2 3	
84	Po	2	8	18	32	2 6 10	2 4	
85	—	2	8	18	32	2 6 10	2 5	
86	Rn	2	8	18	32	2 6 10	2 6	
87	—	2	8	18	32	2 6 10	2 6	1
88	Ra	2	8	18	32	2 6 10	2 6	2
89	Ac	2	8	18	32	2 6 10	2 6 1	2
90	Th	2	8	18	32	2 6 10	2 6 2	2
91	Pa	2	8	18	32	2 6 10	2 6 3	2
92	U	2	8	18	32	2 6 10	2 6 4	2

In cazul atomului de azot, se pot admite prin analogie numai două stări — cea monovalentă şi cea trivalentă. Trebue să menţionăm aici că prima stare nu este deloc caracteristică pentru azot. Dimpotrivă, pentru el e caracteristică pentavalenţa care din punct de vedere al teoriei spinului (în forma ei pură) nu poate fi admisă.

Această contradicţie cu experienţa poate fi evitată, dacă se admite existenţa, în combinaţiile azotului pentavalent, a *unei* legături ionice ca rezultat al pierderii, de către atomul de azot, a unui electron (în spiritul concepţiei lui Kossel). Cei patru electroni ai ionului pozitiv N^+ se pot repartiza în cele patru celule, condiţionând formarea a încă patru legături de *covalenţă.*

Astfel, în rezumat, azotul se dovedeşte a fi pentavalent, dar această valenţă a sa nu are un caracter pur de covalenţă, ci unul eterogen. Deoarece teoria spinului de electroni nucleari se referă la formarea numai de legături de covalenţă, acelaşi azot e numit în termenii teoriei : tetravalent. Corect ar fi să fie numit tetracovalent.

Spre deosebire de azot, atomul de carbon nu necesită niciun fel de accepţiuni suplementare pentru explicarea valenţei lui de 2 şi 4, care concordă cu datele experimentale. Trebue observat că starea bivalentă este fundamentală pentru atomul de carbon izolat, iar trecerea din această stare la cea tetravalentă obişnuită cere cheltuirea unei importante energii de excitaţie (de ordinul a 65 kcal/atom).

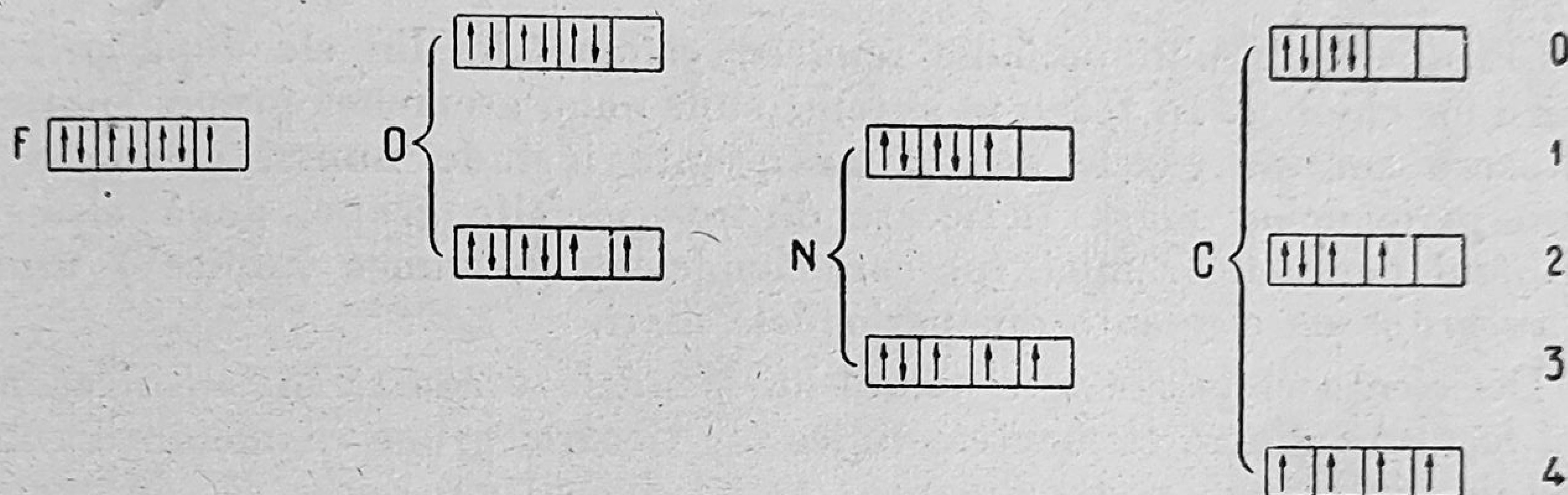
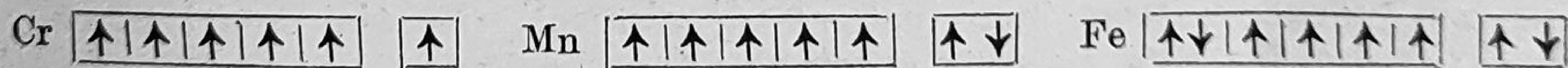


Fig. 132. — Valenţele posibile ale metaloizilor din perioada a doua.

Pentru atomii perioadelor următoare ($n \geqslant 3$) legate de numărul nucleelor electronice din stratul periferic, limitarea valenţei maxime cade în mod practic, întrucât aici apare posibilitatea folosirii subgrupelor d relativ apropiate din punct de vedere energetic (a se vedea fig. 131). In fine, din acest motiv fosforul poate să fie şi pentavalent, sulful şi hexavalent clorul şi heptavalent. Atât pentru aceste elemente cât şi pentru analogii lor dela capetele perioadelor mari, creşterea valenţei e legată de desfacerea parţială sau totală a electronilor subgrupelor p şi s (vezi fig. 132). De aici reiese că valenţa variază cu *două* unităţi deodată, astfel încât pentru unii atomi trebue să fie caracteristice valenţele *pare*, iar pentru alţii cele *impare*. Ambele precizări se dovedesc în general exacte. Mult mai rău stau lucrurile cu elementele din mijlocul perioadelor mari (ale căror atomi se caracterizează prin construcţia suplementară a subgrupelor d). Incercările în scopul de a se prevedea valenţa lor, cu ajutorul determinării spectroscopice a structurii atomice, nu ne conduc în general aici la rezultate identice. De exemplu atomilor de Cr, Fe şi Mn le corespunde următoarea repartizare a electronilor periferici (subgrupele $3d$ şi $4s$) :



Aceste scheme nu motivează starea trivalentă deosebit de caracteristică a cromului, cât şi a fierului, sau monovalenţa extrem de necaracteristică a cromului, cât şi pentavalenţa necaracteristică a manganului.

Rezumând analiza teoriei spinului electronic al valenţei, se poate afirma că ideile ei fundamentale (repartizarea electronilor pe nuclee cuantice, cât şi importanţa împerechierii lor) sunt fără îndoială exacte (ca aplicabile legăturii lor de covalenţă). Totuşi indicaţiunile date de teorie, în forma ei actuală, asupra uneia sau celeilalte chestiuni concrete, sunt de multe ori în contrazicere cu experienţa. Această imperfecţiune este condiţionată, după cât se pare, mai ales de faptul că *nivelele cuantice ale moleculelor* se identifică cu *nivelul cuantic al atomilor respectivi* izolaţi. De altfel e posibil, că rolul

esențial în acest fapt îl joacă lipsa de cunoștințe privitoare la situațiile *orbitale* ale electronilor.

5. In legătură cu cele expuse mai sus, capătă o importanță principală rezultatele cercetărilor asupra structurii moleculei *ozonului*. S'a dovedit că ea reprezintă un triunghiu isoscel cu distanțele dintre nuclee $d_{00} = 1,26$ Å iar pentru unghiul din vârf $\alpha = 127^0$. Aceste date cât și prezența în molecula ozonului a unei sensibile polarități (lungimea dipolului 0,10 Å după determinări făcute asupra oxigenului lichid), exclude pe deplin structura ciclică pentru O_3 acceptată mai de mult și în care toți atomii oxigenului erau echivalenți și bivalenți.

Atât marea valoare a lui α, cât și micile distanțe nucleare, precum și polaritatea redusă a moleculei de O_3, pledează în favoarea structurii sale electronice, de felul $\ddot{O}=\ddot{O}=\ddot{O}$ cu atomul de oxigen *tetravalent* aflat în centru. Prezența unor asemenea valențe cere folosirea ambilor electroni de nivel energetic înalt, $3s$, ceea ce este în perfectă concordanță cu endotermia ozonului. După cât se pare, o folosire analoagă a nivelului $3s$, are loc și pentru combinațiile pentavalente ale azotului (în N_2O_5 etc.).

Grupele sistemului periodic reunesc elementele din ele după principiul înrudirii lor chimice. In total, în sistem, sunt nouă asemenea grupe. Dintre ele, grupa zero conține gazele inerte, iar a opta include numai elemente care aparțin perioadelor mari. In fiecare dintre celelalte grupe, după elementele aparținând perioadelor mici, (pe care Mendeleev le numea „tipice") urmează *două subgrupe* de elemente din perioadele mari.

Deficiența ce există în sistemul lui Mendeleev constă în faptul că nu se relevă legătura dintre elementele tipice ale fiecărei grupe și membrii subgrupelor sale din stânga și din dreapta. Astfel din sistem reiese că, de exemplu, în grupa 5 stibiul este analogul arsenului, niobiul analogul vanadiului și fosforul analogul azotului. Rămânea însă neclar în ce relație s'ar găsi vanadiul și arsenul cu fosforul.

Până la apariția lucrărilor lui Bohr, aceste chestiuni au fost lămurite numai în cadrul unor anumite proprietăți de ale elementelor alese întâmplător ca mai izbitoare. Astfel, pentru a aplica aceste lămuriri grupei V, s'a plecat dela faptul că pentru fosfor și arsen există combinații de tipul EH_3, pe când pentru vanadiu nu există. Pe acest considerent, subgrupa arsenului a fost considerată ca „principala" subgrupă a grupei V, prezentând o continuare imediată a unor date tipice ei. Dimpotrivă, subgrupa vanadiului era considerată ca „secundară" și cu totul ruptă de fosfor și azot. Ca rezultat însăși așezarea elementelor din subgrupa vanadiului, în grupa a V-a, a devenit cu totul nejustificată. Dat fiind însă că același lucru se petrecea și în celelalte grupe, s'a părut multora mai just să „legalizeze" situația creată pe calea restructurării respective a însuși sistemului periodic, cum s'a și propus de altfel de către Werner (1905).

După lămurirea structurilor electronice ale diferiților atomi, cât și a influenței lor determinante asupra proprietăților elementelor, a devenit limpede că tocmai aceste structuri constitue într'adevăr un indiciu decisiv și care trebue să se afle la baza oricărei sistematizări chimice. Acest lucru a fost concretizat în forma sistemului periodic admisă de către Bohr, care se bazează pe analogia structurilor electronice ale *atomilor neutri*. Precum se vede chiar din sistem (a se vedea liniile de legătură), împărțirea în grupe „principale" și „secundare"

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR D. I. MENDELEEV (după Bohr)

1 H, 2 He

3 Li, 4 Be, 5 B, 6 C, 7 N, 8 O, 9 F, 10 Ne

11 Na, 12 Mg, 13 Al, 14 Si, 15 P, 16 S, 17 Cl, 18 Ar

19 K, 20 Ca, 21 Sc, 22 Ti, 23 V, 24 Cr, 25 Mn, 26 Fe, 27 Co, 28 Ni, 29 Cu, 30 Zn, 31 Ga, 32 Ge, 33 As, 34 Se, 35 Br, 36 Kr

37 Rb, 38 Sr, 39 Y, 40 Zr, 41 Nb, 42 Mo, 43, 44 Ru, 45 Rh, 46 Pd, 47 Ag, 48 Cd, 49 In, 50 Sn, 51 Sb, 52 Te, 53 J, 54 Xe

55 Cs, 56 Ba, 57 La, 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61, 62 Sm, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ko, 68 Er, 69 Tu, 70 Yb, 71 Cp, 72 Hf, 73 Ta, 74 W, 75 Re, 76 Os, 77 Ir, 78 Pt, 79 Au, 80 Hg, 81 Tl, 82 Pb, 83 Bi, 84 Po, 85, 86 Rn

87, 88 Ra, 89 Ac, 90 Th, 91 Pa, 92 U

La elementele încadrate simplu are loc complectarea celui de al doilea înveliș electronic numărat din exterior, iar la cele dublu încadrate, completarea celui de al treilea înveliș.

este absolut respectată. Astfel, o concepție spontană era sprijinită oarecum de o bază teoretică.

Tratarea sistemului periodic al elementelor de către Bohr apare și ea totuși complet unilaterală. Intr'adevăr, structura atomilor neutri poate avea ca atare o importanță determinantă numai asupra proprietăților substanțelor simple cât și numai asupra acelor reacții care decurg cu participarea lor. Din contra, pentru proprietățile tuturor substanțelor compuse cât și pentru reacțiile dintre ele, rolul determinant îl joacă structurile atomilor respectivi în acele grade ale valenței, ce ar corespunde combinațiilor respective. De aici rezultă că tratarea amănunțită a sistemului periodic al elementelor este posibilă numai, dacă se are în vedere particularitățile structurale ale atomilor, nu numai în starea lor neutră, dar și în toate gradele lor caracteristice de valență.

§ 4. **Analogii electronice**. Reliefarea justă a elementelor analoage apare ca o indispensabilă condiție prealabilă pentru posibilitatea unui studiu, pe baza legii periodicității, a materialului din chimia generală. Conducându-ne după simpla asemănare a unora sau a altora din diferitele însușiri, nu se poate realiza o astfel de reliefare, deoarece caracteristicele analogiilor dintre elemente nu trebue să fie asemănarea lor formală, ci din contra deosebirea lor dedusă din *legea generală* care oglindește desvoltarea structurală a grupei respective. Tocmai acestë structuri trebue să stea la baza unei juste reliefări a analogiilor, deoarece ele sunt un factor hotărîtor al întregei comportări chimice a elementelor.

Dacă atomii neutri cât și ionii elementari (adică atomii ionizați) ar fi niște sfere fără de structură proprietățile lor s'ar fi putut determina numai pe baza valorilor sarcinilor și razelor lor. De fapt însă o imensă importanță o are *structura învelișurilor electronice*. Rolul determinant pentru însușirile chimice îl are *învelișul cel mai periferic*. Influența celui de al doilea strat periferic asupra proprietăților atomilor și ionilor este din această privință cu mult mai slabă, ea fiind cu atât mai slabă cu cât sunt mai mulți electroni în stratul periferic (cât și mai puțini în cel de al doilea strat). Importanța straturilor electronice mai interioare se reduce aproape la zero. De aceea, atunci când se trasează analogiile diferitelor elemente, se poate lua în considerare la început numai structura învelișului periferic, studiind pe cel de al doilea în calitate de membru corector.

Conducându-ne după aceste considerațiuni, să studiem unele elemente ca Mg, Ca și Zn. La o valență egală cu zero (adică sub forma de atomi neutri), toți atomii au în învelișul periferic câte doi electroni. Prin urmare atomii de Ca și Zn (dacă nu se ia în considerare structura celui de al doilea strat) pot fi considerați analogii atomului Mg. Astfel se prezintă situația în cazul stării bivalente, în care Mg și Ca conțin în stratul exterior câte 8 electroni, iar Zn—18. In acest caz numai Ca și nu Zn apare ca analog al Mg. Același lucru se întâmplă și cu elemente ca Na, K și Cu. Deosebirea constă în aceea că datorită prezenței în stratul periferic al atomilor lor neutri numai a unui singur electron, influența structurii celui de al doilea strat se manifestă aici atât de acut ca în nici un alt loc al sistemului periodic. De aceea dintre toți analogii atomici cea mai mică asemănare se observă la Na și Cu.

Făcând o astfel de comparație pentru elemente, pentru diferite grade

ale valenței lor, este ușor să ne convingem că în grupele sistemului periodic pot exista două cazuri deosebite de analogii (Necrasov 1935). Intr'unul din ele, elementele studiate au structuri identice cu ale învelișurilor electronice periferice, pentru fiecare din valențele considerate, și de aceea pot fi denumite și *analogi compleți*. Fac parte aci toate elementele din marile perioade, așezate, unele sub altele, ca de ex. V, Nb, Ta pe deoparte, iar pe de altă parte As Sb, Bi, precum se vede din structurile electronice date mai jos:

V	Nb	Ta	Valența	As	Sb	Bi
—	—	—	− 3	2,8,18,**8**	2,8,18,18,**8**	2,8,18,32,18,**8**
2,8,11,**2**	2,8,18,11,**2**	2,8,18,32,11,**2**	0	2,8,18,**5**	2,8,18,18,**5**	2,8,18,32,18,**5**
2,8,**10**	2,8,18,**10**	2,8,18,32,**10**	+ 3	2,8,18,**2**	2,8,18,18.**2**	2,8,18,32,18,**2**
2,8,**8**	2,8,18,**8**	2,8,18,32,**8**	+ 5	2,8,**18**	2,8,18,**18**	2,8,18,32,**18**

In al doilea caz identitatea structurilor straturilor periferice apare abia pentru unele valențe și de aceea elementele respective pot fi denumite *analogi incompleți*.

Astfel cu fosforul, vanadiul și arsenul sunt puși în raport de legătură:

Valența	V	P	As
− 3	—	2,8,**8**	2,8,18,**2**
0	2,8,11,**2**	2,8,**5**	2,8,18,**5**
+ 3	2,8,**10**	2,8,**2**	2,8,18,**2**
+ 5	2,8,**8**	2,**8**	2,8,**18**

După cum se vede din comparația de mai sus, arsenul se dovedește a fi analog cu fosforul, numai în cazul valențelor −3,0 și +3, dar încetează a mai fi la valența +5. Pe de altă parte, vanadiul care nu are în cazul valențelor inferioare o asemănare structurală cu fosforul, devine pentru valența +5 analogul său imediat. Cu totul asemănătoare sunt relațiunile caracteristice ale elementelor respective din grupele III, IV, VI și VII ale sistemului periodic. Pe baza acelorași considerații teoretice se motivează regularitatea structurii formei ei obișnuite (scurte).

Din cele expuse rezultă că pentru toate valențele, cu excepția celei pozitive ce corespunde numărului grupei (și care poate fi denumită *caracteristica* ei și care este și maxim posibilă) se constată rânduri stinghere de elemente analoage (*A*), iar pentru valența lor caracteristică, cu totul alte elemente (*B*):

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII
A	Li Na K Cu	Be Mg Ca Zn	B Al Sc Ga	C Si Ti Ge	N P V As	O S Cr Se	F Cl Mn Br
	Li Na K Cu	Be Mg Ca Zn	B Al Sc Ga	C Si Ti Ge	N P V As	(O) S Cr Se	(F) Cl Mn Br

Ambele împărţiri ale analogilor se reflectă limpede în modificarea de mai jos a sistemului periodic. Analogii compleţi sunt legaţi, în sistem, prin linii continue, iar cu o linie întreruptă elementele analoage în toate gradele valenţei în afară de acea caracteristică şi, în sfârşit, cu o linie punctată, elementele ce sunt analoage numai în cazul valenţei caracteristicelor (dar numai în cazul ei). Cu semnul | La | este indicat lantanul şi elementele familiei lantanidelor.

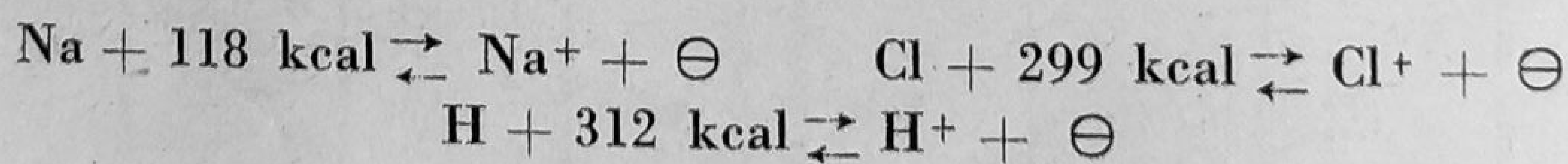
Din punctul de vedere al proprietăţilor lor, acestea atât în stare liberă cât şi în formă de ioni tetravalenţi se includ perfect în rândul Sc—Y—La—Ac, cu care se aseamănă, în ceea ce priveşte structura învelişurilor electronice periferice.

Pentru uşurinţa folosirii sistemului, este util de observat că numărul fiecărui şir de analogi (în afară de 9,10 şi 18) corespunde numărului grupei, fie celui direct, fie micşorat cu 10. De aceea, de exemplu, în grupa a treia, subgrupele *din stânga* şi *din dreapta* formează rândurile trei respectiv treisprezece, într'a patra rândurile 4 şi 14 ş. a. m. d. Dat fiind că această modificare a sistemului periodic ţine seama de structura electronică a elementelor, nu numai sub forma atomilor neutri, dar şi în toate gradele de valenţă caracteristice lor, ea se dovedeşte a fi cea mai utilă — în esenţa ei — pentru sistematizarea întregului material chimic.

1. O oarecare lămurire suplementară este necesară pentru precizarea locului deţinut de *hidrogen* în sistem. In tratarea formală a structurii atomului său, hidrogenul ar trebui considerat ca un analog al litiului. Caracterul stratului electronic periferic este acela care determină analogia elementelor şi nu prin el însuşi, ci în lumina unei regularităţi comune a varietăţii structurilor. Pe baza acestui fapt, trecerea dela perioada 2 la 1 se caracterizează, la elementele analoage, printr'o micşorare a sarcinii pozitive a nucleului, cât şi a numărului electronilor periferici cu opt unităţi. (Ne → He). De aceea, într'adevăr, atomul de hidrogen neutru apare ca analog al atomului de fluor, adică hidrogenul ca element se include în rândul halogenilor. In cazul valenţei negative, hidrogenul se apropie cu totul de fluor, ca He de Ne, Li^+ de Na^+ ş.a.m.d. ; în cazul unei valenţe pozitive (protonul ar fi gol), hidrogenul nu ar putea avea analogi printre celelalte elemente, ci ar sta cu totul separat. In general, deci, hidrogenul apare ca un incomplet analog al fluorului, iar asemănarea lui făcută cu elementele primei grupe, are un caracter pur formal.

2. Pe lângă analogia hidrogenului cu metalele alcaline, studiată mai sus, după structura stratului electronic periferic, încadrarea sa în grupa I se justifică de asemenea prin faptul că, în reacţiile chimice, hidrogenul „se comportă de obiceiu ca un metal". De cele mai multe ori se pierde din vedere că o astfel de comportare a hidrogenului este caracteristică doar în reacţiile ce se produc în *soluţii apoase.* Deşi tocmai acest fel de reacţii ale hidrogenului se întâlnesc foarte frecvent în practică, totuşi la caracterizarea lui *ca element* nu se poate atribui niciun rol determinant reacţiilor, deoarece funcţia chimică a atomului este mult denaturată aici de proprietăţile speciale ale ionului pozitiv (a protonului gol).

Gradul manifestării funcţiei metalice la un element sau altul, îl putem aprecia prin facilitatea desprinderii electronului de atomul său. Să comparăm din acest punct de vedere sodiul, hidrogenul şi clorul. Ecuaţiile ionizării atomilor lor sunt următoarele :



$$Na + 118\ kcal \rightleftarrows Na^+ + \ominus \qquad Cl + 299\ kcal \rightleftarrows Cl^+ + \ominus$$
$$H + 312\ kcal \rightleftarrows H^+ + \ominus$$

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR D. I. MENDELEEV
(după Necrasov)

Grupe

Perioade	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	Perioade
							H	He	
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	2
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	3

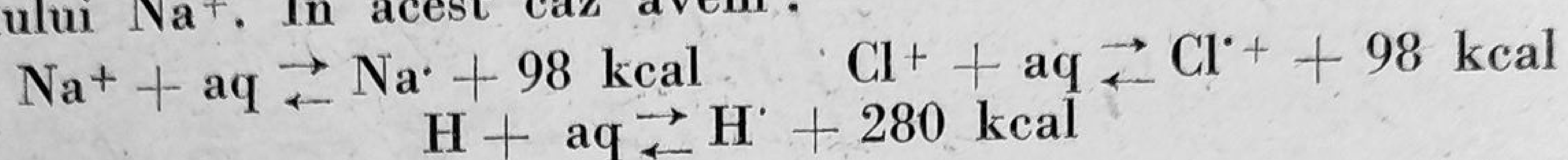
VIII

Perioade																			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	4
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe	5
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn	6
							7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
7		Ra	Ac	Th	Pa	U													
	1	2	3	4	5	6													

Serii analoage

După cum ne arată aceste date, travaliul ionizării hidrogenului nu numai că întrece cu mult travaliul ionizării sodiului, dar și într'o măsură oarecare depășește travaliul ionizării clorului.

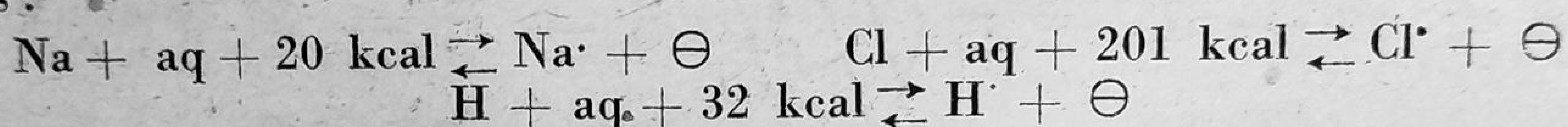
Prin urmare nu poate fi vorba de o funcție caracteristic metalică a atomului liber de hidrogen. Totuși situația se schimbă radical în prezența apei, deoarece atunci are loc și o operație suplimentară : hidratarea ionilor. Din valorile ce ne-ar interesa pe noi aci, una — energia hidratării ionului Cl^{+} — nu este cunoscută, dar poate fi considerată cu aproximație egală cu energia hidratării ionului Na^{+}. In acest caz avem :



$$Na^{+} + aq \rightleftarrows Na^{\cdot} + 98 \text{ kcal} \qquad Cl^{+} + aq \rightleftarrows Cl^{\cdot +} + 98 \text{ kcal}$$
$$H + aq \rightleftarrows H^{\cdot} + 280 \text{ kcal}$$

Valoarea excepțional de mare a energiei hidratării protonului (H^{+}) este determinată de posibilitatea combinării lui intime cu molecula de apă, în ionul de oxoniu (H_3O^{+}) care se hidratează mai departe, la fel cu ceilalți ioni.

Adunând membru cu membru, toate cele 3 ecuații, cu cele precedente, obținem rezultate care ilustrează comportarea atomilor respectivi într'un mediu apos :



$$Na + aq + 20 \text{ kcal} \rightleftarrows Na^{\cdot} + \ominus \qquad Cl + aq + 201 \text{ kcal} \rightleftarrows Cl^{\cdot} + \ominus$$
$$H + aq + 32 \text{ kcal} \rightleftarrows H^{\cdot} + \ominus$$

După cum se vede din aceste rezultate, în mediu apos hidrogenul este cu mult mai apropiat de Na decât de Cl, adică dobândește în aceste condiții o asemănare reală cu metalele.

Totuși această asemănare esențială nu este caracteristică pentru atomul de H și de aceea ea nu poate servi ca bază în precizarea situației hidrogenului în sistemul periodic.

VII

Subgrupa manganului	Halogeni (și H)
	1 H 1.0080 — 1
	9 F 19,00 — 7, 2
	17 Cl 35,457 — 7, 8, 2
25 Mn 54.93 — 2, 13, 8, 2	35 Br 79,910 — 7, 18, 8, 2
43 — 2, 13, 18, 8, 2	53 J 126,92 — 7, 18, 18, 8, 2
75 Re 186,31 — 2, 13, 32, 18, 8, 2	85 — 7, 18, 32, 18, 8, 2

VII. GRUPA A ȘAPTEA DIN SISTEMUL PERIODIC

Dintre membrii acestei grupe a fost vorba mai înainte despre hidrogen, iar elementele care urmează imediat după el, — F, Cl, Br, și J — poartă denumirea generală de *halogeni*. Restul grupei o formează elementele *subgrupei manganului* (Mn Nr. 43, Re).

După cum se vede din structurile electronice date, atomii halogenilor se caracterizează prin prezența a șapte electroni în stratul periferic. Bazându-ne pe acest fapt, putem nota unele trăsături ale caracteristicei lor chimice: deoarece până la configurația stabilă a stratului periferic lipsește numai câte un electron, combinațiile în care halogenii joacă rolul de metaloizi monovalenți trebue să fie cele mai tipice. Pe de altă parte, ne putem aștepta ca valența lor pozitivă maximă să fie egală cu șapte.

Altfel se prezintă situația în subgrupa manganului. Aci apar două straturi periferice necomplete. Deoarece în stratul cel mai depărtat de nucleu se găsesc numai doi electroni, tendința către captarea de electroni a ultimilor nu este deloc remarcabilă. Dimpotrivă, la cedarea electronilor, în formarea legăturilor de valență, în afara celor doi electroni mai periferici pot lua parte și cinci electroni ai stratului următor. De aceea, valența maximă pozitivă a elementelor subgrupei manganului trebue să fie de asemenea egală cu șapte.

Astfel, după tendințele lor fundamentale, elementele ambelor subgrupe se deosebesc puternic unele de altele; pe când halogenii se comportă ca metaloizi, manganul și analogii săi se comportă ca metale.

§ 1. **Fluorul**. Ca și ceilalți halogeni, fluorul se găsește pe suprafața pământului numai sub formă de săruri. Cantitatea sa totală, aflată în scoarța pământului, reprezintă o proporție de 0,02%[1]. Masa cea mai importantă a fluorului este împrăștiată în

---

[1]) Datele citate în această lucrare privitor la răspândirea elementelor în scoarța pământului (Vinogradov 1946), sunt redate în procente de atomi.

diferite roci. Dintre corpurile care conţin un procentaj mai mare de fluor, mai importantă este fluorina (sau spatul) — CaF_2 — care se găseşte în U.R.S.S. în Zabaical şi Asia Centrală. Acest minereu serveşte ca materie primă principală pentru obţinerea tuturor celorlalte combinaţii ale fluorului.

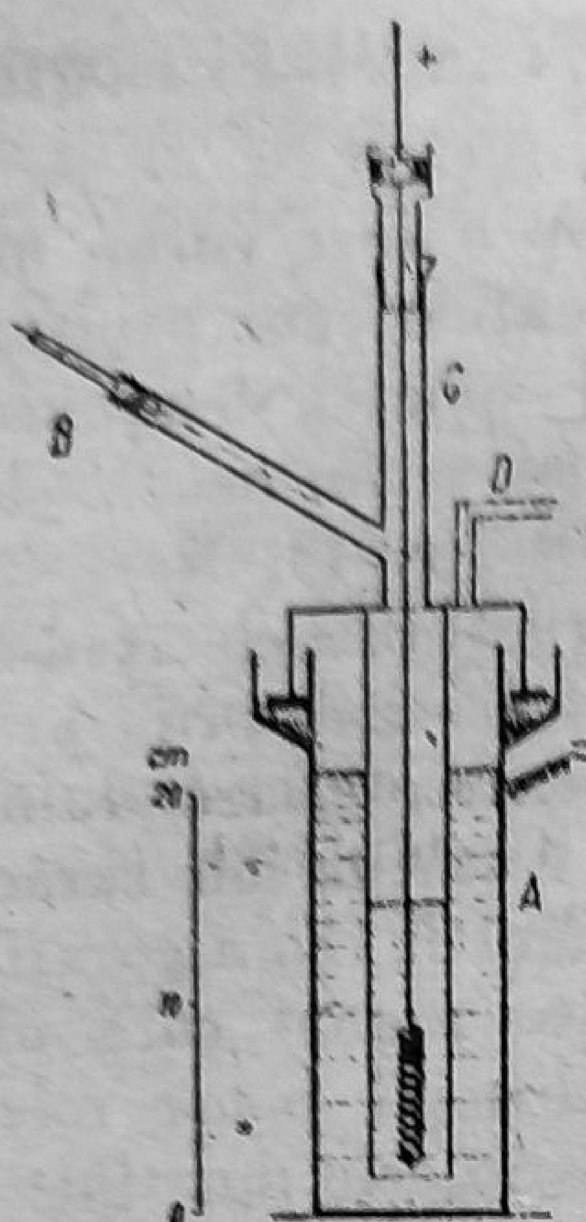


Fig. 133. — Electroliza pentru prepararea fluorului.

1. Fluorul a fost descoperit pentru prima dată de către Ampère în acidul fluorhidric (în anul 1810). Incercările de a se separa acest element, au rămas mult timp infructuoase, aşa încât fluorul liber a fost obţinut abia în 1886 de către Moissan.

2. Terenurile conţin în mediu 0,01% fluor, iar apele, râurile etc. 0,00002%. Corpul omenesc conţine combinaţii de ale fluorului în special în dinţi şi în oase. Relativ bogate în fluor sunt de asemenea unghiile cât şi părul. Dinţii conţin aproximativ 0,02% fluor, cea mai mare parte fiind cuprinsă în smalţ, a cărui compoziţie chimică este apropiată de formula $Ca_5F(PO_4)_3$. In oase conţinutul în fluor variază mult. In plante acumularea de fluor nu este caracteristică. Dintre plantele cultivate, relativ bogate în fluor, sunt ceapa şi lintea, pe când cartofii şi roşiile nu conţin aproape deloc acest element.

Prepararea fluorului în stare liberă este mult îngreunată de faptul că el reacţionează deosebit de puternic şi de uşor. De obiceiu, ea se realizează pe calea electrolizei sărurilor de fluor disolvate, când fluorul se degajă în anod, după schema:



$$2\,F^- \rightarrow 2\,F + 2\,\ominus \rightarrow F_2\uparrow + 2\,\ominus$$

Fluorul liber este un gaz aproape incolor (în straturi dense e galben-verzui), având un miros foarte pătrunzător. Fluorul este un gaz biatomic. Sub presiune normală, el se lichefiază la -187^0 într'un lichid gălbui şi se solidifică la -218^0.

3. Instalaţia de laborator pentru obţinerea lesnicioasă a fluorului este arătată în fig. 133. Se supune electrolizei un amestec uşor fuzibil de $KF \cdot 3\,HF$, introdus într'un vas de cupru exterior *A*, servind drept catod. In interiorul cilindrului *C*, prevăzut în partea inferioară laterală cu orificii, se pune anodul, o sârmă groasă de nichel. Fluorul care se degajă se culege prin tubul *B* (iar hidrogenul prin orificiul *D*). Toate legăturile aparatului se fac cu dopuri din CaF_2, unse cu o unsoare din PbO şi glicerină.

4. Distanţa nucleară pentru molecule F_2 este de 1,44 Å. Disociaţia termică a fluorului conform ecuaţiei $F_2 + 64$ kcal $\rightleftarrows 2\,F$ devine perceptibilă abia la temperaturi foarte ridicate.

Din punct de vedere chimic, fluorul poate fi caracterizat ca *metaloid monovalent*, fiind şi cel mai *activ* dintre toţi metaloizii. Acest lucru e condiţionat de faptul că atomul de fluor are o *afinitate puternică pentru electron*, adică atrage energic electronul de valenţă care-i lipseşte pentru completarea stratului periferic.



$$F + \ominus = F^- + 95 \text{ kcal}$$

Ecuaţia arată că alipirea electronilor de către un atom-gram de fluor se petrece cu o degajare de căldură de 95 kcal. Acest număr (95 kcal) exprimă cantitativ afinitatea fluorului pentru electron.

Chiar la temperaturi obişnuite fluorul se combină energic cu toate metalele şi cu cea mai mare parte dintre metaloizi. Multe combinaţii chimice se descompun sub acţiunea fluorului după schema:



$$F_2 + H_2O \rightarrow 2\,HF + O$$

în care atomii de O înlocuiţi nu se unesc numai între ei, dar uneori şi cu moleculele de apă şi de fluor. De aceea în această reacţie, în afară de oxigenul gazos, se formează întotdeauna o cantitate mai mare sau mai mică de ozon, apă oxigenată cât şi *oxid de fluor* (F_2O). Ultimul este un gaz incolor, asemănător ozonului atât prin mirosul său caracteristic, cât şi prin proprietăţile sale de puternic oxidant.

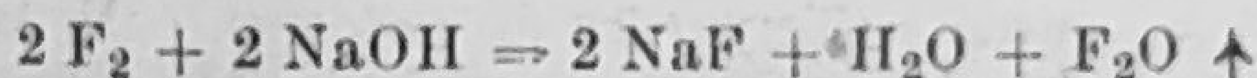
5. Majoritatea metalelor se combină direct cu fluorul în condiţii obişnuite. Totuşi, în multe cazuri, reacţia se limitează la formarea unei pojghiţe superficiale, mai mult sau mai puţin compacte, de compus al fluorului, care conservă metalul de continuarea atacării.

De exemplu astfel se petrece la Cu, Ni şi Mg, care din această cauză se dovedesc în practică destul de rezistenţi faţă de fluor (în absenţa apei). Unele metale (de ex. Au şi Pt) reacţionează cu fluorul abia la temperaturi destul de ridicate.

Deoarece combinaţiile metaloizilor cu fluorul sunt de obicei compuşi volatili, formarea lor nu apără suprafaţa metaloidului de acţiunea continuă a fluorului. De aceea reacţia fluorului cu metaloizii decurge de multe ori cu mai mare energie decât cu multe metale. De exemplu siliciul, fosforul şi sulful se aprind într'o atmosferă de fluor. In mod analog se comportă cărbunele amorf (cărbunele de lemn), pe când grafitul reacţionează abia când e încălzit la roşu. Foarte greu se combină cu fluorul acele elemente care din punct de vedere al proprietăţilor de metaloid sunt foarte apropiate de dânsul (oxigenul şi azotul).

Combinaţiile hidrogenate ale altor elemente sunt descompuse de fluor cu formare de HF. Majoritatea oxizilor sunt descompuşi de fluor cu eliminare de oxigen. E interesant de remarcat stabilitatea în raport cu fluorul a oxizilor carbonului — CO şi CO_2.

6. Oxidul de fluor amintit mai sus (denumit şi fluorura de oxigen OF_2), poate fi lesne obţinut prin acţiunea fluorului asupra NaOH solid sau a soluţiei sale. Reacţia are loc după ecuaţia:



$$2\,F_2 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaF + H_2O + F_2O \uparrow$$

La o răcire până la — 145⁰, oxidul de fluor se lichefiază, transformându-se într'un lichid galben intens, care se solidifică la — 224⁰. Deşi F_2O este o combinaţie endotermică (căldura de formare fiind 11 kcal), el e totuşi relativ stabil şi nu se descompune decât la peste 125⁰. Nu se descompune nici în apă rece, în care se disolvă puţin. Dimpotrivă, în contact cu lichidele alcaline, sau sub acţiunea puternică a reductorilor (KJ, $SnCl_2$, etc.), descompunerea lui are loc mult mai repede.

7. Sub acţiunea curentului electric care trece printr'un amestec gazos de fluor şi oxigen, răcit prin aer lichid, se formează cristalele roşii-portocalii ale oxidului de fluor F_2O_2. Aceste cristale se topesc la — 163⁰, trecând într'un lichid de culoarea sângelui, cu temperatura de fierbere — 57⁰. F_2O_2 care, în stare gazoasă, este de culoare cafenie deschisă, se decolorează la o încălzire până la — 50⁰, deoarece se descompune în elemente.

Dacă amestecul de F_2 (sau F_2O) şi O_2 (în stare lichidă) este supus acţiunii razelor ultraviolete, se observă formarea de F_2O_3, care e stabil doar la temperaturi foarte joase. Deocamdată acesta nu a fost încă studiat amănunţit.

Din cauza unor dificultăţi în obţinerea fluorului, cât şi la manipularea lui, aproape că el nu are întrebuinţări practice. Doar combinaţia sa cu hidrogenul — *acidul fluorhidric* (HF) — şi multe combinaţii ale acestuia găsesc o largă întrebuinţare practică.

Combinarea directă a fluorului cu hidrogenul e însoțită de o importantă degajare de căldură :



$$H_2+F_2=2\,HF+128\ kcal$$

Reacția este de obicei întovărășită de o explozie ce are loc chiar la întuneric cât și la o puternică răcire a sistemului.

Această sinteză din elemente nu are o importanță practică pentru obținerea acidului fluorhidric.

Obținerea tehnică a acidului fluorhidric este bazată pe acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra CaF_2 la cald, după reacția :



$$CaF_2+H_2SO_4=CaSO_4+2\,HF\uparrow$$

Procesul are loc în cazane de fontă la temperatura de 130°. Piesele instalației care servesc la răcirea și colectarea HF se construesc de obicei din plumb.

Acidul fluorhidric este incolor și are un miros puternic și pătrunzător. Temperatura sa de fierbere este de +19,5° și se solidifică abia la −83°. Acidul fluorhidric fumegă la aer ca urmare a formării unei soluții în picăturile fine de vapori de apă ce există în aer. Vaporii de HF au o puternică acțiune destructivă asupra pereților căilor respiratorii.

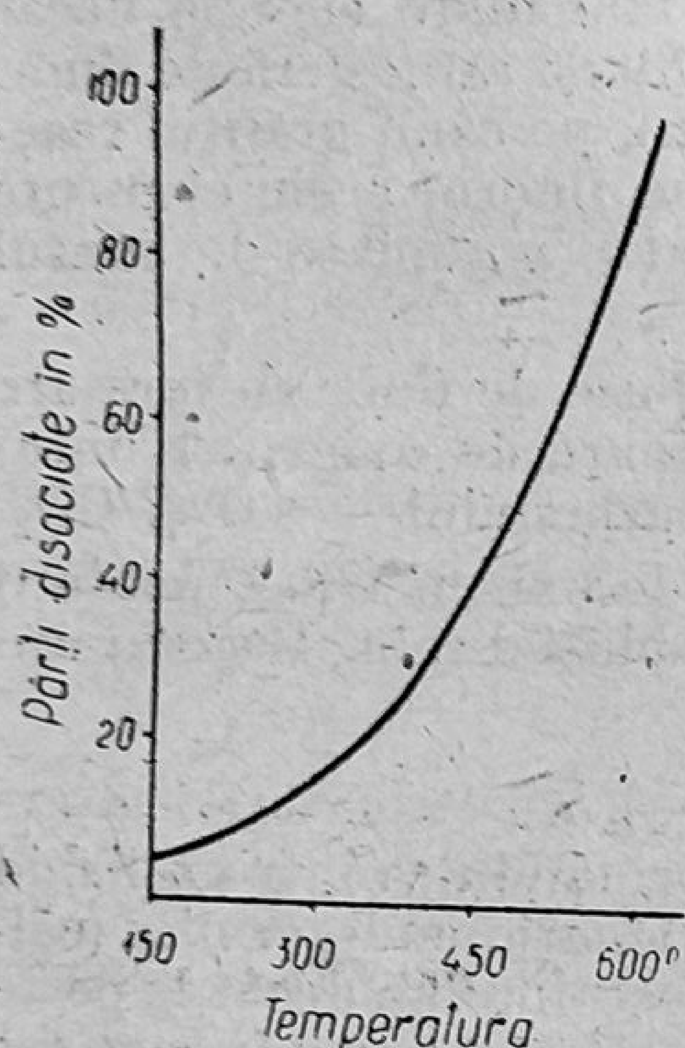


Fig. 134. — Raportul dintre temperatura și asocierea moleculelor de HF.

In stare lichidă HF este un lichid incolor, mobil, cu densitatea 0,99, care nu este aproape deloc străbătut de curentul electric. Cu apa se amestecă la temperaturi sub +20° în orice proporții. Multe combinații anorganice se disolvă bine în HF lichid, iar soluțiile devin în genere bune conducătoare de electricitate.

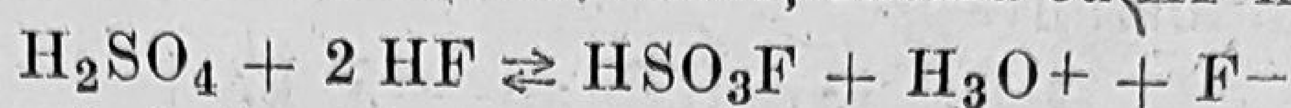
8. In condițiile experiențelor de laborator se folosesc de obicei instalații mici, făcute în întregime din platină sau cupru, în scopul obținerii acidului fluorhidric pur. Ca materie primă servește compoziția KF · HF foarte bine uscată (bifluorură de potasiu), care la o încălzire suficientă se descompune degajând HF. Produsul obținut conține în cea mai mare parte și un mic procent de bifluorură captată mecanic. Pentru o purificare finală, se supune unei distilări la o temperatură de 35—40°. Acidul fluorhidric anhidru sau aproape anhidru, în contact cu hârtia de filtru, o carbonizează instantaneu. Proba aceasta servește câteodată pentru verificarea stării sale anhidre.

9. Legătura H — F se caracterizează prin distanța nucleară de 0,90 Å, energia de 148 kcal și printr o polaritate foarte înaltă (0,44). Aceasta condiționează puternica tendință a acidului fluorhidric spre asocieri cu formare de legături cu hidrogenul după schema ··· H—F ··· H—F··· Energia unei asemenea legături reprezintă circa 7 kcal atom-g, adică e ceva mai stabilă decât legătura dintre atomii de hidrogen în moleculele apei.

După cum ne arată determinarea densității vaporilor în apropiere de punctul de fierbere, moleculele acidului fluorhidric gazos au compoziția medie aproximativ $(HF)_4$. La o încălzire mai puternică aceste asocieri de molecule se descompun în altele mai simple și se pare că media greutății moleculare scade și abia în apropiere de 90° atinge valoarea 20, care corespunde moleculei simple HF (fig. 134).

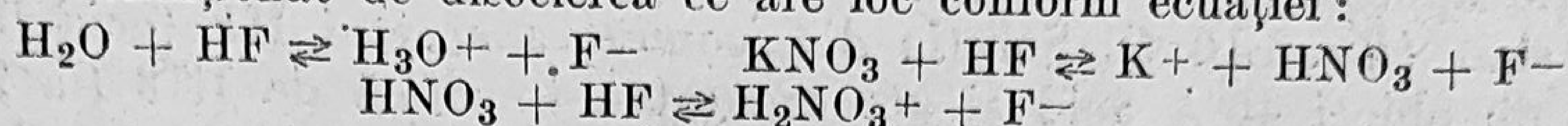
10. Ca și densitatea, constanta dielectrică a acidului fluorhidric în stare lichidă (84 la 0°) e foarte apropiată de valoarea ei pentru apă. Afară de aceasta, în ceea ce privește combinațiile anorganice, dintre acestea se disolvă bine în HF lichid, fluorurile;

nitrații și sulfații metalelor monovalente (și ale amoniului), mai greu săruri analoage de Mg, Ca, Sr și Ba. In rândurile Li—Cs și Mg—Ba, adică pe măsură ce caracterul metalic al elementului crește, îi crește și solubilitatea. Sărurile alcaline și alcalino-pământoase ale altor halogeni se disolvă în HF cu degajarea hidrurii respective. Analog se comportă și cianurile acestor metale. Sărurile metalelor grele nu se disolvă de obicei în HF lichid. Practic nu se disolvă în HF nici ceilalți acizi ai halogenilor (clorhidric, bromhidric, iodhidric). Acidul sulfuric concentrat reacționează cu HF lichid conform ecuației:



$$H_2SO_4 + 2\,HF \rightleftarrows HSO_3F + H_3O^+ + F^-$$

11. Soluțiile de apă și săruri în acid fluorhidric lichid conduc bine curentul electric, ceea ce este condiționat de disocierea ce are loc conform ecuației:



$$H_2O + HF \rightleftarrows H_3O^+ + F^- \qquad KNO_3 + HF \rightleftarrows K^+ + HNO_3 + F^-$$
$$HNO_3 + HF \rightleftarrows H_2NO_3^+ + F^-$$

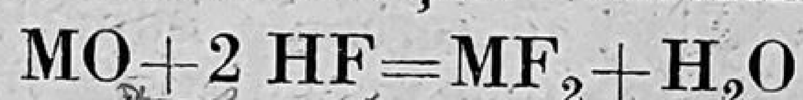
Ultima ecuație demonstrează că HNO_3 este capabil de a-și asocia protoni. Aceeași comportare față de HF este caracteristică și pentru unele molecule organice care conțin oxigen. Astfel, glucoza în mediu apos se dovedește a fi un neelectrolit tipic, iar în HF lichid dimpotrivă un electrolit tipic, din cauza următoarei reacții ce are loc:



$$C_6H_{12}O_6 + HF \rightleftarrows [C_6H_{12}O_6 \cdot H]^+ + F^-$$

12. Cristalele acidului fluorhidric solid se compun din lanțuri nesfârșite în formă de zigzag: $\cdots FH \cdots FH \cdots HF \cdots$, formate prin intermediul legăturilor de hidrogen. Distanța d_{FF} în asemenea lanțuri reprezintă aproximativ 2,7 Å, iar unghiul zigzagului — 134°.

Proprietățile chimice ale acidului fluorhidric depind în mod esențial de prezența sau absența apei. Când e complet anhidru nu acționează asupra celor mai multe metale, de asemenea nici asupra oxizilor lor. Totuși, dacă ultima reacție ar începe cât se poate de slab, ea ar merge un timp anumit, accelerându-se mereu, deoarece din cauza reacției conform ecuației:



$$MO + 2\,HF = MF_2 + H_2O$$

cantitatea de apă crește mereu.

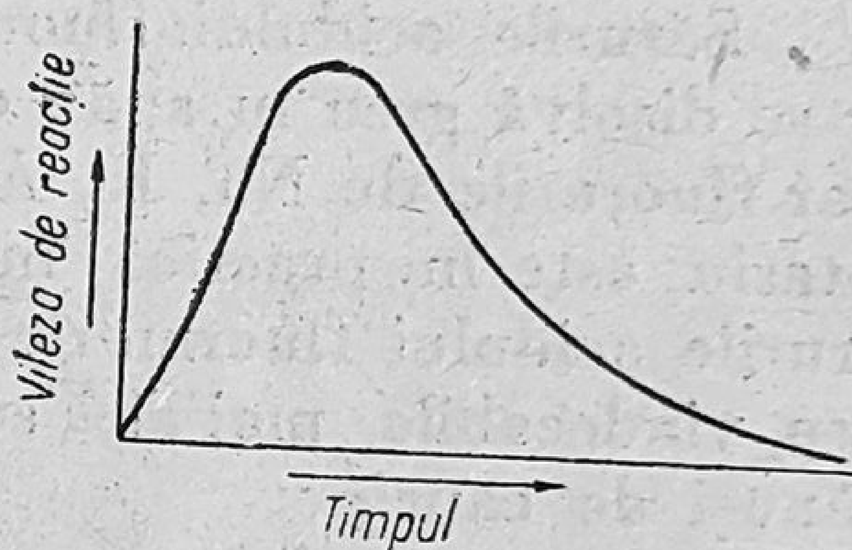


Fig. 135. — Procesul autocatalitic al reacției.

Intr'un fel asemănător acționează HF asupra oxizilor unor metaloizi. Deosebit de importantă, din punct de vedere practic, este reacția sa cu bioxidul de siliciu SiO_2 (nisip, cuarț), deoarece ultimul intră în compoziția sticlei. Reacția are loc cu formare de fluorură de siliciu și apă:



$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 \uparrow + 2\,H_2O$$

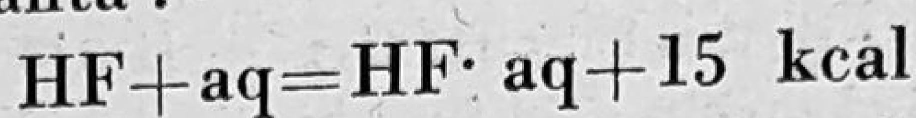
De aceea acidul fluorhidric nu poate fi preparat și nici păstrat în vase de sticlă. De obicei soluțiile sale sunt păstrate și transportate în butelii de cauciuc (sau în recipiente de ebonit), parafină sau ceară, asupra cărora HF nu are nicio acțiune.

Tocmai pe reacția cu SiO_2 se bazează utilizarea practică a acidului fluorhidric gazos pentru „atacarea" sticlei. Ca urmare a distrugerii particulelor de SiO_2 de pe suprafața sa, sticla devine mată, ceea ce permite gravarea a diferite inscripții, etc. Prin înlocuirea HF gazos cu soluția sa apoasă spațiile atacate de sticlă devin transparente.

13. Reacțiile acidului fluorhidric anhidru cu oxizii metalelor și metaloizilor, studiate mai sus, pot servi drept exemple tipice, pentru așa numitele reacții *auto-catalitice*, adică astfel de procese în care catalizatorul (în cazul acesta apa) nu se introduce în sistem

din afară, ci apare ca unul din produsele sale proprii. După cum se vede în fig. 135, viteza inițială a unor atari procese crește odată cu creșterea cantității catalizatorului în sistem, până la un maxim anumit, apoi începe să scadă succesiv, ca urmare a scăderii concentrației substanțelor ce intră în reacție.

Disolvarea acidului fluorhidric în apă este însoțită de o degajare de căldură destul de importantă :



$$HF + aq = HF \cdot aq + 15 \text{ kcal}$$

In soluție apoasă el se comportă ca un acid monobazic tipic, de aceea e și relativ slab ($K = 3.10^{-4}$). Soluția din comerț a acestui HF (*acid fluorhidric*) conține de obicei 40% acid și are greutatea specifică de 1,13 (la 20°).

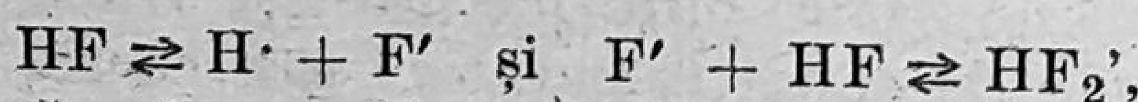
Cu toată aciditatea sa relativ slabă, acidul fluorhidric reacționează cu majoritatea covârșitoare a metalelor (în afară de Au, Pt și alte câteva) conform ecuației specifice acizilor, adică cu eliminare de H și cu formarea sării corespunzătoare. Totuși solubilitatea redusă a multora din aceste săruri face ca reacția să aibă loc numai la suprafața metalului, după care el se dovedește apărat de continuarea acțiunii acidului prin stratul de sare greu solubilă, format la suprafața sa. Astfel se comportă în special cuprul și plumbul, ceea ce ne permite să ne folosim de aceste metale pentru construirea părților aparaturii care nu trebue să fie atacate de HF.

Sărurile acidului fluorhidric poartă denumirea de *fluoruri*. Majoritatea lor se disolvă greu în apă : dintre derivații cu metalele mai comune, se disolvă doar fluorurile de Na, K, Ag, Al, Sn și Hg. Soluția acidulată de fluorură de potasiu este în practică întrebuințată pentru scrierea mată pe sticlă. Toate sărurile acidului fluorhidric sunt toxice, însuși acidul produce pe piele arsuri greu vindecabile, mai ales sub unghii, de aceea el trebue manipulat numai cu mănuși de cauciuc.

14. Acidul fluorhidric tehnic conține de obicei o serie de impurități Fe, Pb, As, H_2SiF_6, SO_2, etc. Pentru o purificare sumară el este supus unei distilări într'un aparat construit în întregime din platină (sau plumb), dându-se de o parte primele cantități distilate. In cazul când este necesară o purificare serioasă, acidul fluorhidric este transformat în bifluorură de potasiu, care este descompusă după aceea prin încălzire, acidul fluorhidric obținut fiind disolvat în apă distilată.

15. E caracteristică formarea de către acidul fluorhidric împreună cu apa clocotindă, la 112°, a unui amestec azeotrop (II, § 6, 5), care conține 37% HF. Acest amestec azeotrop se obține în genere prin distilarea sau a unui acid mai tare sau a unuia mai diluat.

16. In soluțiile acidului fluorhidric au loc concomitent următoarele reacții de echilibru :



$$HF \rightleftarrows H^{\cdot} + F' \quad \text{și} \quad F' + HF \rightleftarrows HF_2',$$

care se caracterizează prin următoarele constante de disociere :

$$\frac{[H^{\cdot}][F']}{[HF]} = 0{,}0003 \quad \text{și} \quad \frac{[F'][HF]}{[HF_2']} = 0{,}0335$$

Distanța dintre nucleele ambilor atomi ai fluorului în ionul HF_2- este egală cu 2,26 Å.

17. La temperaturi scăzute, acidul fluorhidric formează combinații nestabile cu apa : $H_2O \cdot HF$, $H_2O \cdot 2\,HF$ și $H_2O \cdot 4\,HF$. Dintre ele relativ mai stabilă e prima, topindu-se la $-35°$. Din punct de vedere chimic aceasta trebue considerată ca fluorura de oxoniu $[H_3O]F$.

18. Cu totul specifică acidului fluorhidric este formarea unor produși cu fluorurile metalelor mai active. Aceste combinații cristalizează de obicei bine și au temperaturi de topire bine determinate. Ca exemplu avem combinațiile potasiului KF HF

(temperatura de topire 239°), $KF \cdot 2HF$ (62°), $KF \cdot 3HF$ (66°) și $KF \cdot 4HF$ (72°). Ultimii nu pot fi obținuți izolat, dar existența lor este bine stabilită (Tananaev 1940).

19. Operațiile cu acidul fluorhidric și cu celelalte fluoruri cer neapărat luarea unor măsuri de precauțiune, deoarece toate combinațiile fluorului sunt mai mult sau mai puțin otrăvitoare.

Insuși acidul fluorhidric, în afară de o acută iritație a membranelor mucoase, provoacă căderea unghiilor și distrugerea dinților. El este și o toxină protoplasmică, favorizând precipitarea calciului din țesuturi. Primul ajutor în cazurile de otrăvire cu fluoruri, constă în întrebuințarea unei soluții de 2% $CaCl_2$. La arsuri, locul atins trebue spălat timp îndelungat (câteva ore) cu apă rece, apoi se va pune o compresă dintr'un amestec proaspăt preparat, de 20% MgO în glicerină.

Otrăvirea cronică cu fluoruri poate fi determinată de conținutul lor ridicat din apa potabilă sau de inspirarea (sub formă de pulberi) din aer. Rezultatul unei astfel de intoxicări cronice este înainte de toate pierderea dinților. Rezistența oaselor scade de asemenea foarte mult, ceea ce determină ruptura lor. Există dovezi că formarea guşei s'ar datori conținutului regional bogat în fluoruri atât în aer cât și în apă. In afară de otrăvirea directă, ce are loc în industria fluorului, posibilitatea intoxicației cronice cu combinații ale fluorului, mai intervine și în fabricația aluminiului cât și a superfosfaților

Intrebuințările practice ale acidului fluorhidric sunt destul de variate. In afară de utilizarea sa pentru atacarea sticlei, el este întrebuințat și în industria alcoolului (distrugerea bacteriilor nocive din fermentație), pentru înlăturarea nisipului la turnarea metalelor, la analiza minereurilor, etc. Din acest punct de vedere, unele fluoruri găsesc o largă întrebuințare practică și vor fi studiate la metalele corespunzătoare.

§ 2. **Clorul**. Acest element a fost descoperit de Scheele în anul 1774. După răspândirea sa în natură, el se apropie de fluor, reprezentând 0,02% din numărul total al atomilor din scoarța pământului. Corpul omenesc conține 0,25% clor din greutatea sa.

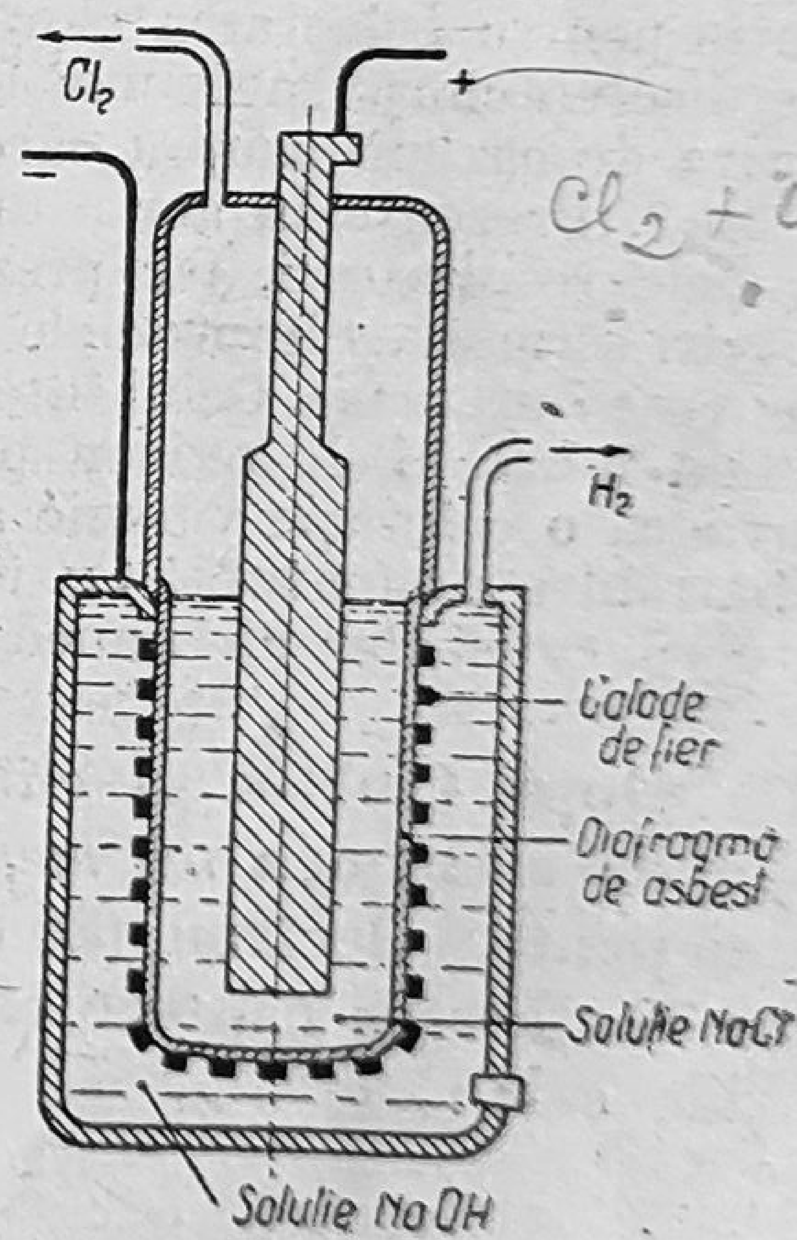


Fig. 136. — Electrolizorul industrial pentru fabricarea clorului.

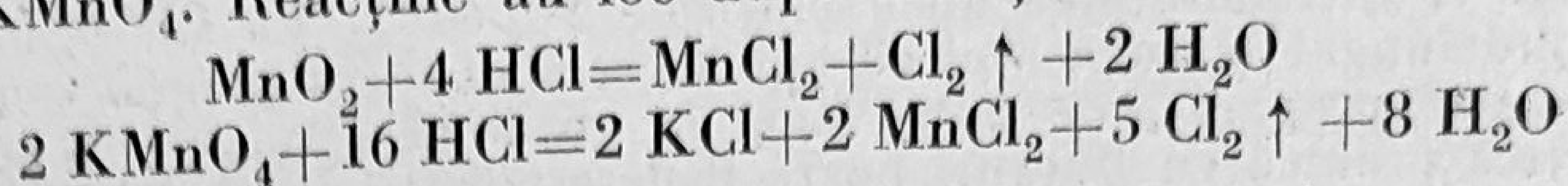
Forma brută a stării naturale a clorului corespunde extraordinarei sale dispersiuni: mici cantități din acest element intră în compoziția celor mai diferite specii de minereuri. Ca rezultat al acțiunii apei, în decurs de multe milenii, prin distrugerea minereurilor și disolvarea părților solubile, combinațiile clorului s'au acumulat în mări. Evaporarea acestora din urmă a adus în multe locuri formarea unor zăcăminte uriașe de NaCl, ce servesc ca materie primă pentru obținerea tuturor combinațiilor clorului.

Clorul este utilizat în cantități imense la albirea celulozei, țesăturilor, la sterilizarea apei potabile (aprox. 1,5 g la m³), în lupta contra paraziților culturilor agricole și la prepararea unui număr de produse în diferitele sectoare ale industriei chimice, fiind din punct de vedere practic, cel mai important dintre halogeni. Consumul total anual de clor atinge cifra aproape de 1 milion tone.

In prezent clorul se obține tehnic aproape exclusiv pe calea electrolizei

unei soluții concentrate de NaCl. La anod se degajă clorul (conform ecuației: $2\ Cl' = Cl_2 \uparrow + 2\ \ominus$), iar în jurul catodului se degajă hidrogenul, formându-se NaOH. (fig. 136). Clorul obținut trece sub presiune într'un lichid galben, chiar la temperatura obișnuită. E păstrat și transportat în tuburi de oțel („bombe") sub presiunea de aproximativ 6 at.

In laborator el se obține de obicei prin acțiunea acidului clorhidric asupra MnO_2 sau a $KMnO_4$. Reacțiile au loc după ecuațiile:



$$MnO_2 + 4\ HCl = MnCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2\ H_2O$$
$$2\ KMnO_4 + 16\ HCl = 2\ KCl + 2\ MnCl_2 + 5\ Cl_2 \uparrow + 8\ H_2O$$

A doua reacție decurge mult mai energic decât prima (care necesită o încălzire).

Clorul liber se prezintă sub forma unui gaz de culoare galbenă verzuie, format din molecule biatomice. Sub presiune normală se lichefiază la -34^0 și se solidifică la -101^0. O parte de apă disolvă aproximativ două părți de gaz. Soluția aceasta se numește deseori „apă de clor".

Ca și fluorul, clorul are un miros puternic. Fiind inspirat provoacă inflamarea căilor respiratorii și distrugerea țesutului pulmonar. La otrăviri puternice cu clor se prescrie ca antitoxic inhalarea de vapori compuși dintr'un amestec de alcool și eter.

1. Distanța nucleară în molecula de Cl_2 este de 1,99 Å. Disocierea termică a clorului după ecuația: $Cl_2 + 58\ kcal \rightleftarrows 2\ Cl$ devine perceptibilă începând dela 1200^0. In stare lichidă el are densitatea 1,5. Din soluția saturată de clor la 0^0 se separă un cristal hidratat gălbui, având compoziția $Cl_2 \cdot 8H_2O$. Mult mai greu decât în apă, se disolvă clorul însă într'o soluție saturată de NaCl; de aceea e mai bine de înlocuit apa cu această soluție pentru colectarea clorului deasupra lichidului. Din contra, diferite lichide organice disolvă clorul mult mai bine decât apa. Cel mai indicat solvent organic este tetraclorura de carbon asupra căreia clorul nu are nicio acțiune.

2. Prezența în aer a unei cantități de clor de ordinul unei zecimi de miimi, irită organele respiratorii, iar prezența în atmosferă a 0,01% Cl sau mai mult, provoacă otrăviri serioase. Simptomele unei puternice intoxicații cu Cl sunt, între altele, apariția unei tuse dureroase. Celui intoxicat îi trebue în primul rând un repaus absolut și se recomandă inhalații de oxigen pur. Otrăvirea cronică cu clor în concentrații foarte mici, provoacă o colorație verzuie a pielei, îmbolnăvirea bronhiilor, o slăbire accentuată și o îmbătrânire prematură. Cu toate acestea, inspirarea unei foarte mici cantități de clor pare să constitue un remediu contra guturaiului.

După funcția sa chimică fundamentală, clorul se aseamănă cu fluorul, fiind de asemenea un *metaloid monovalent* foarte activ. Totuși afinitatea clorului pentru electron (86 kcal) este mai mică decât la fluor. De aceea acesta este în stare să capteze electronul dela clor, adică să-l înlocuiască din combinațiile sale:



$$F + Cl^- \rightarrow F^- + Cl$$

Din cauza afinității mai mici pentru electron, proprietățile metaloidice ale clorului sunt mai puțin accentuate decât la fluor. Cu toate acestea el este foarte activ din punct de vedere chimic, combinându-se direct cu toate metalele obișnuite (uneori numai în prezența unor urme de apă, sau prin încălzire) precum și cu toți metaloizii, afară de C, N și O. Este important de observat că în absența completă a umidității, clorul nu reacționează în mod practic cu fierul, ceea ce și permite să fie păstrat în baloane de fier.

3. Afinitatea clorului pentru electron (în analogie cu ceilalţi halogeni), poate fi măsurată cu ajutorul reacţiei de formare a sărurilor de clor în stadii separate. De exemplu pentru NaCl, avem :

1. [Na] = (Na) — 26 kcal (căldura de sublimare).
2. 1/2 (Cl_2) = (Cl) — 29 kcal (căldura de disociere).
3. (Na) = (Na^+) + ⊖ — 118 kcal (energia de ionizare).
4. (Cl) + ⊖ = (Cl^-) + X kcal (afinitatea căutată pentru electron).
5. (Na^+) + (Cl^-) = [NaCl] + 183 kcal (energia reţelei cristaline).

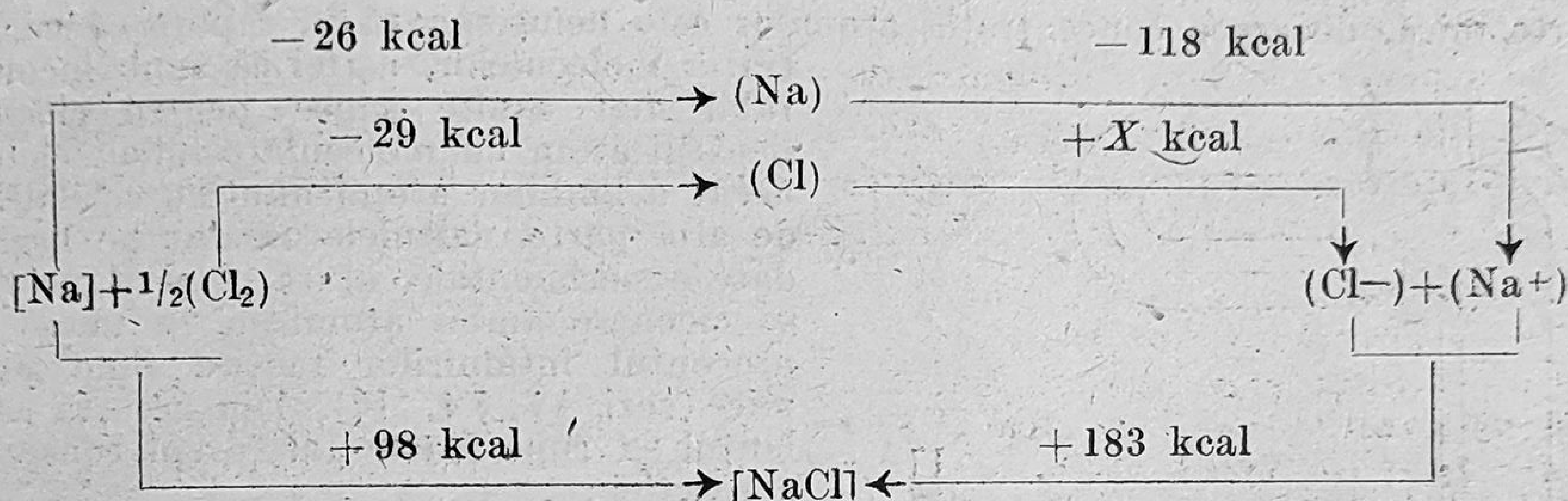
In total : [Na] + 1/2 (Cl_2) = [NaCl] + (X + 183 — 118 — 29 — 26) kcal.

Pe de altă parte temperatura de formare a NaCl din elemente, determinată direct pe cale experimentală, este egală cu :



[Na] + 1/2 (Cl_2) = [NaCl] + 98 kcal.

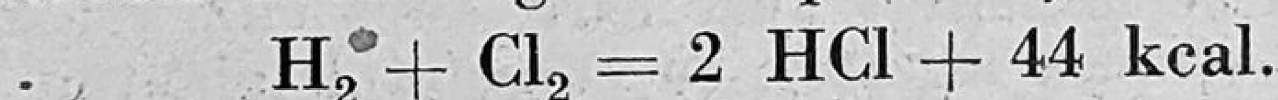
Urmează, că după legea lui Hess, X + 183 — 118 — 29 — 26 = 98, de unde X = 88 kcal. Tot ciclul de procese (aşa numitul ciclu al lui Born) poate fi înfăţişat prin schema de mai jos :



Mediile obţinute din rezultatele unor astfel de calcule pentru un număr de cloruri diferite, dau valoarea afinităţii clorului pentru electron egală cu 86 kcal.

4. Reacţia clorului cu fluorul are loc abia la încălzirea amestecului lor la 250°. In aceste condiţii se formează ClF (temperatura de topire — 154°, temperatura de fierbere —101°) incolor, cu o degajare destul de remarcabilă de căldură (22 kcal/mol-g), iar la încălzire cu un exces de fluor se poate obţine ClF_3 incolor (temperatura de fuziune —83°, temperatura de fierbere + 11°). Ambele combinaţii sunt din punct de vedere chimic foarte active şi în special ClF_3, în ai cărui vapori vata de sticlă se autoinflamează instantaneu. Aproape tot atât de energic reacţionează cu ClF_3 substanţe ca MgO, CaO, Al_2O_3 etc.

Combinarea clorului cu hidrogenul după reacţia :



$$H_2 + Cl_2 = 2\ HCl + 44\ kcal.$$

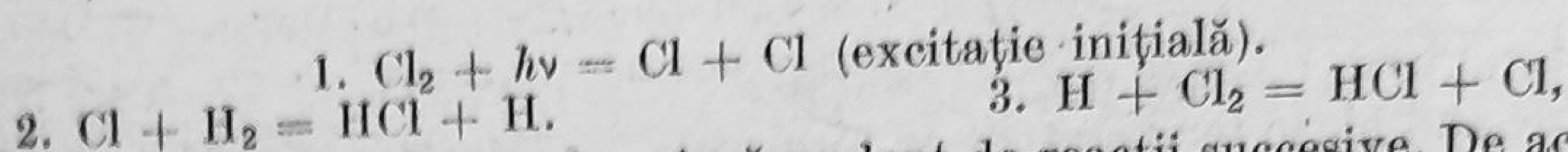
la temperatura obişnuită şi la lumina difuză se realizează foarte încet. Reacţia merge cu explozie numai la o încălzire a amestecului de gaze ori la o iluminare mai puternică (cu lumină solară directă, cu magneziu incandescent, etc). Descoperirea inversă a acidului clorhidric în elemente începe abia la o temperatură de peste 1000°. Sinteza directă din elemente pentru obţinerea HCl nu se prea foloseşte în practică.

5. Procesul tehnic al acestei sinteze decurge într'o instalaţie la fel cu aceea din fig. 137.

După o aprindere prealabilă, amestecul clor-hidrogen continuă să ardă cu o flacără liniştită, dând naştere acidului clorhidric. Acesta trece apoi printr'o serie de vase absorbitoare de o construcţie specială („celarius"-uri), unde este absorbit în apă. Principiul contracurenţilor, care este aplicat aici, adică sensurile contrarii pe care o au curenţii de gaze şi de lichid, asigură absorbţia deplină a HCl în apă şi permite continuarea neîntreruptă a procesului.

6. După cum s'a văzut mai sus, la o iluminare puternică a amestecului de $H_2 + Cl_2$, reacţia are loc cu explozie. Studiul detaliat al acestei reacţii a permis să se cunoască esenţa proceselor elementare ale acestei reacţii.

Înainte de toate, datorită energiei razelor ultraviolete, molecula de clor se disociază în atomi, care reacţionează apoi cu moleculele de hidrogen, formând HCl şi un atom de hidrogen. Acesta din urmă reacţionează la rândul său cu molecula de clor, formând HCl şi un atom de clor ş.a.m.d. Tot procesul poate fi reprezentat prin următoarele etape:



$$1.\ Cl_2 + h\nu = Cl + Cl \text{ (excitaţie iniţială)}.$$

$$2.\ Cl + H_2 = HCl + H. \qquad 3.\ H + Cl_2 = HCl + Cl,$$

de aşa natură, încât parcă s'ar produce încă un lanţ de reacţii succesive. De aceea astfel de reacţii se numesc reacţii *înlănţuite*.

Evident că lanţul s'ar putea rupe, dacă în locul celui de al treilea stadiu de mai sus am avea:



$$H + Cl = HCl.$$

Bine înţeles că posibilitatea unei astfel de reacţii nu este exclusă, totuşi probabilitatea ei e foarte mică, deoarece concentraţia atomilor este neînsemnată în raport cu concentraţia moleculelor, astfel că sunt incomparabil mai multe şanse pentru ciocnirea fiecărui atom cu molecula celuilalt element decât a ambilor atomi unul cu celălalt. Pe de altă parte, calculele făcute pe bază de date experimentale, arată că şi atunci când se ciocnesc ambii atomi, ei se unesc rar, procentul întâlnirilor reuşite fiind foarte mic (vezi IV, § 1, 17). Din această cauză lanţul se rupe foarte rar, drept consecinţă a reacţiei:



$$Cl + Cl = Cl_2 \quad \text{şi} \quad H + H = H_2.$$

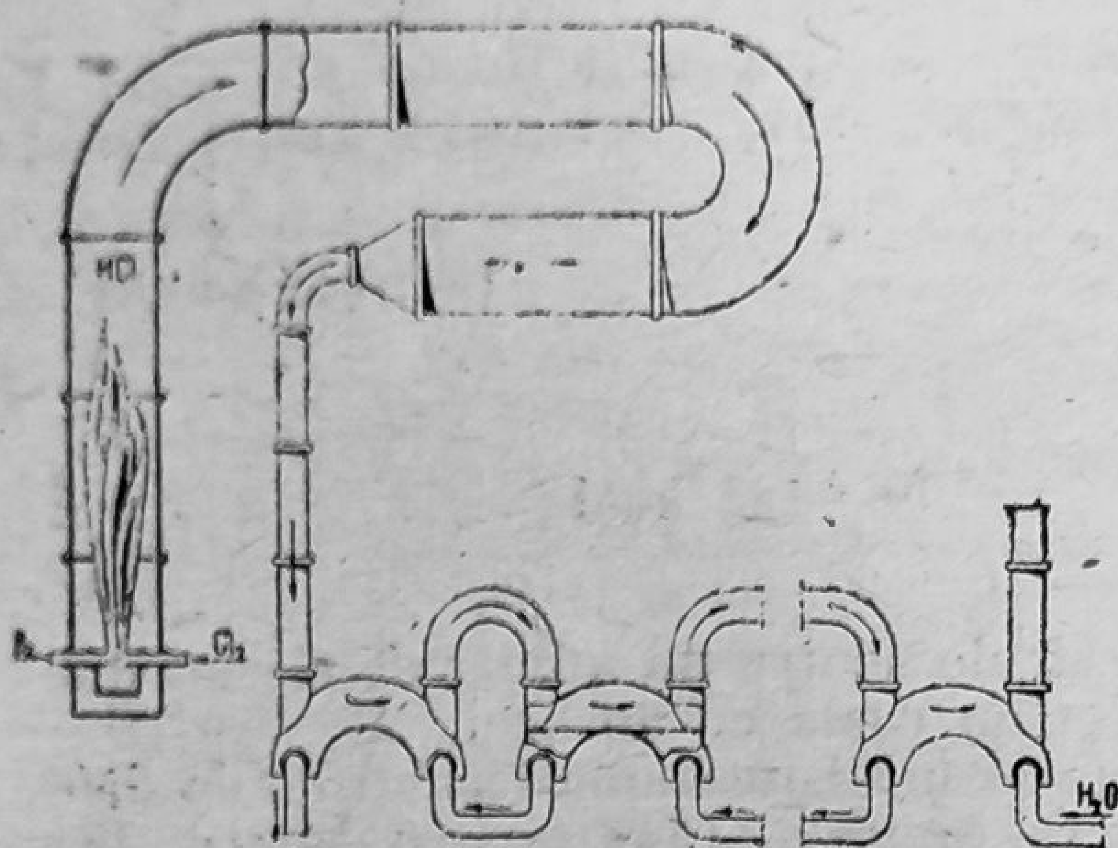


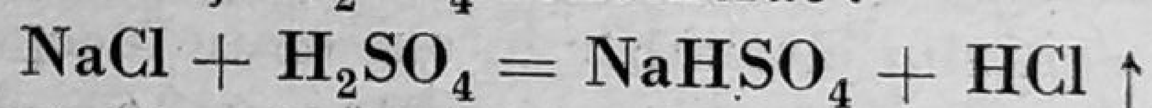
Fig. 137. — Schema fabricării industriale a HCl.

Ultima se realizează în faza gazoasă, la una dintr'un milion de ciocniri.

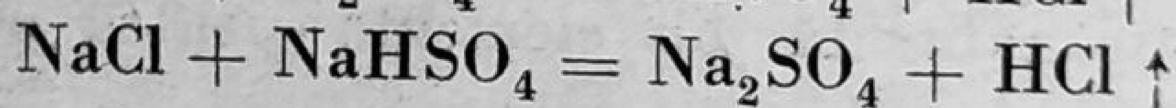
Astfel, dacă prin iluminarea amestecului $H_2 + Cl_2$ i se dă reacţiei un impuls, ea continuă dela sine, cu o foarte mare rapiditate, aşa încât fiecare moleculă activată la lumină, formează până la 100 000 de reacţii elementare care dau naştere acidului clorhidric. Reacţia hidrogenului decurge cu clorul, după cât s'a observat într'un mod analog şi la încălzirea amestecului.

Reacţiile în lanţ joacă un rol imens în desfăşurarea a numeroase procese chimice şi nu rareori ele condiţionează devierea dela ecuaţia cea mai simplă corespunzătoare. Aşa, de exemplu, reacţia de formare a apei care, după cum reiese din experienţă, este bimoleculară, se află în strânsă legătură cu caracterul înlănţuit al acestei reacţii.

Metoda uzuală pentru obţinerea HCl atât industrială cât şi de laborator e bazată pe reacţia dintre NaCl şi H_2SO_4 concentrat:



$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \uparrow$$



$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl \uparrow$$

Prima decurge în mare măsură în condiţii obişnuite şi este practic totală la o slabă încălzire. Dimpotrivă cea de a doua se realizează abia la temperaturi mai înalte. Pentru desfăşurarea procesului servesc nişte cuptoare mecanice speciale de mare randament.

7. Partea principală a cuptorului mecanic arătată în fig. 138, pentru obţinerea HCl, se compune dintr'un manşon de fontă A, încălzit din toate părţile de către gazele preîncălzite în cuptorul C.

In interiorul manşonului se roteşte încet un malaxor, ai cărui pieptenii sunt astfel aşezaţi, încât deplasează toată masa de substanţe din centrul manşonului, unde ea se află la început, înspre extremităţi. Reacţia se termină complet în decursul unei rotaţii a malaxorului, după care Na_2SO_4 format este aruncat în compartimentul D (de unde se încarcă direct în vagonete). Cuptorul lucrează neîntrerupt, transformând în 24 de ore câteva tone de NaCl.

Acidul clorhidric este un gaz incolor, care se lichefiază şi apoi se solidifică, la — 84°, respectiv — 112°. In absenţa umidităţii el nu reacţionează la temperaturi obişnuite cu majoritatea metalelor şi a oxizilor lor. Oxigenul gazos îl oxidează numai la încălzire.

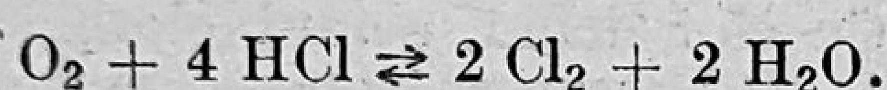
In aer, acidul clorhidric fumegă, adică formează cu vaporii de apă din aer nişte picături fine de ceaţă. Solubilitatea sa este foarte mare. In condiţii normale, o parte apă este în stare să absoarbă până la 400 de părţi de acid clorhidric. Disolvarea este însoţită de o însemnată degajare de căldură :



$$HCl + aq = HCl \cdot aq + 18 \text{ kcal}$$

8. Molecula de HCl se caracterizează prin distanţa nucleară $d_{HCl} = 1{,}28$ Å, energia de combinare 103 kcal şi printr'o polaritate destul de remarcabilă, lungimea dipolului fiind de 0,22 Å.

9. Reacţia oxidării acidului clorhidric gazos cu ajutorul oxigenului este reversibilă :



$$O_2 + 4\,HCl \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Sub 600° echilibrul e deplasat spre dreapta, iar peste 600° spre stânga. Pe această reacţie se bazează metoda tehnică foarte întrebuinţată, în trecut, pentru obţinerea clorului, aşa numitul proces al lui Deacon : trecerea unui amestec de aer şi HCl peste un catalizator (asbest îmbibat cu o soluţie de $CuCl_2$), încălzit la 450°, reuşind să se obţină un randament de 70% clor faţă de cel teoretic.

10. Un conţinut de 0,05 mol-gram HCl în aer provoacă repede iritaţia mucoasei nasale şi a laringelui, junghiuri în piept, răguşeală şi o senzaţie de sufocare în gât. La otrăvirea cronică cu mici concentraţiuni de HCl (de ordinul 0,01 mg la litru), suferă mai ales dinţii, al căror smalţ este expus unei distrugeri mai mult sau mai puţin rapide.

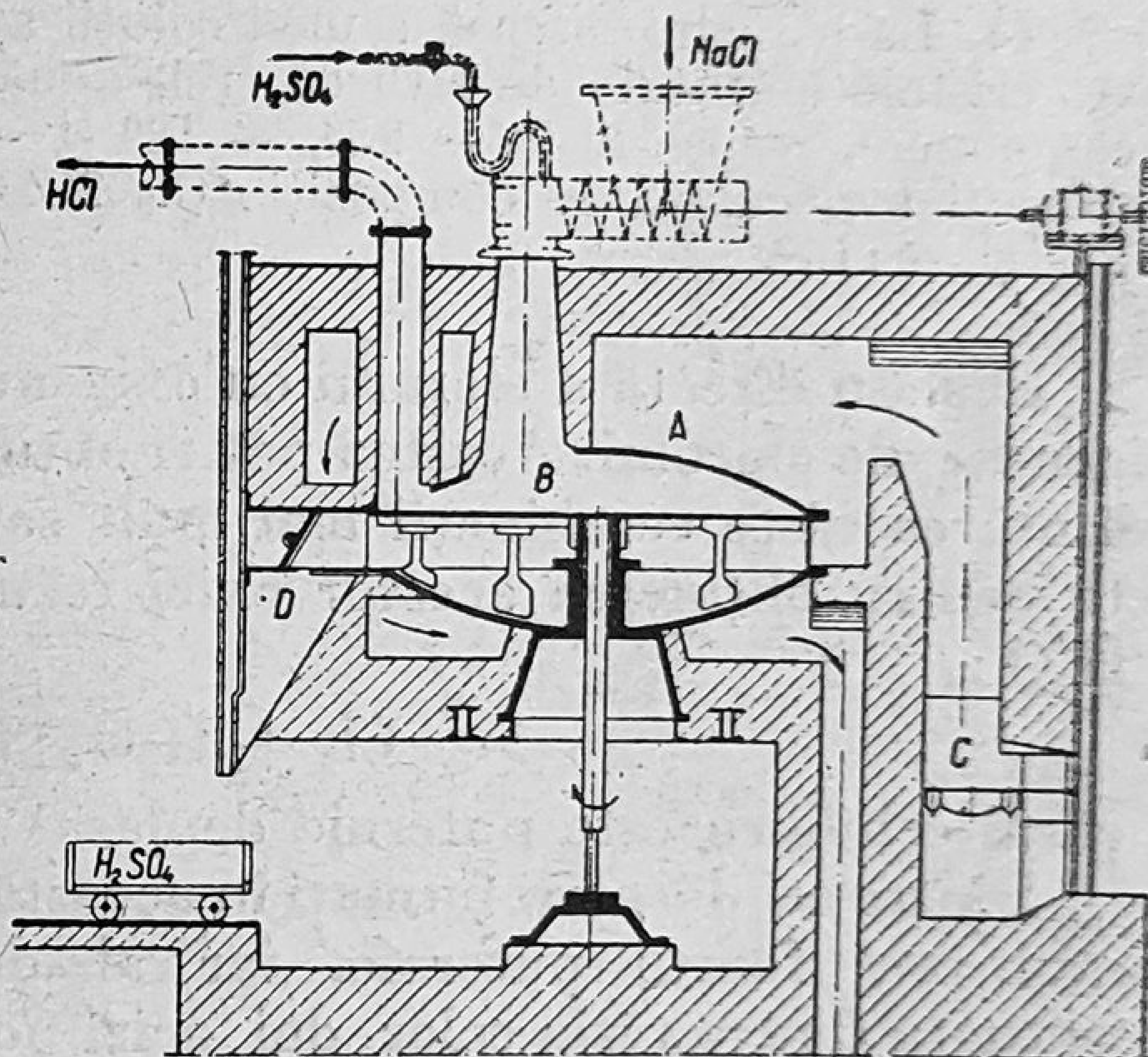


Fig. 138. — Schema cuptorului mecanic pentru industria acidului clorhidric.

Soluţia de HCl în apă poartă numele de *apă tare*. Aceasta se încadrează în rândul acizilor tari. Soluţia din comerţ are în mod obişnuit densitatea 1,19 şi conţine aproximativ 37% acid clorhidric.

La fel cu alţi acizi tari, HCl disolvă energic multe metale, reacţionează cu oxizii metalelor, etc. Sărurile sale se numesc *cloruri*, cea mai mare parte fiind uşor solubile în apă. Dintre clorurile metalelor obişnuite se disolvă greu numai clorurile de argint şi plumb.

Acidul clorhidric este unul dintre produsele cele mai întrebuinţate în industria chimică şi într'un mare număr de alte industrii : metalurgică, textilă,

alimentară, etc. Multe din sărurile sale își găsesc de asemenea o largă utilizare practică.

11. Aproximativ 0,5% HCl este conținut în totalul sucului gastric, jucând un rol important, deoarece pe de o parte contribue la digerarea hranei, iar pe de altă parte omoară diverse bacterii patogene (holera, tifos, etc.). Intrucât acestea ar putea nimeri în stomac împreună cu o cantitate mare de apă, soluția de HCl ar fi diluată, iar ele ar prinde viață și ar provoca îmbolnăvirea organismului. De aceea în timpul epidemiilor, apa nefiartă este deosebit de periculoasă. Prin sporirea concentrației de HCl în stomac se simt „arsuri”, care pot fi îndepărtate prin înghițirea unei mici cantități de $NaHCO_3$ sau MgO. Dimpotrivă, la o lipsă de aciditate a sucului gastric se prescrie ingerarea de HCl într'o soluție diluată.

12. Conținutul procentual aproximativ de HCl dintr'o soluție apoasă, se poate lesne afla înmulțind cu 2 numărul părții fracționare a densității sale. Așa, de exemplu, la densitatea 1,19 conținutul procentual este de $19 \times 2 = 38\%$. Invers, cunoscând conținutul procentual de HCl într'o apă tare, se poate aprecia cu aproximație densitatea lui.

13. Ca și HF, acidul clorhidric formează cu apa un amestec azeotrop, care fierbe sub presiune normală la 110° și conține 20,2% HCl. La o modificare a presiunii, compoziția sa se schimbă în modul următor:

Presiunea (mm)	50	150	500	760	1000	2500
Conținut HCl (%) . . .	23,4	22,5	20,9	20,2	19,7	18,0

14. La o răcire intensă a unei soluții apoase de HCl foarte concentrată, i se pot separa cristale hidratate de HCl cu trei, două și o moleculă de H_2O, ce se topesc prin descompunere, respectiv la -25^0, -18^0 și -15^0. Cu clor lichid, acidul clorhidric dă combinații moleculare de compoziție $Cl_2 . 2\,HCl$ și $Cl_2 . HCl$, care se topesc respectiv la -121^0 și -115^0.

Reacția directă a clorului cu oxigenul nu duce la formarea de combinații oxigenate ale clorului. Acestea pot fi obținute numai prin metode indirecte și se prezintă ca niște combinații mai mult sau mai puțin nestabile. Metodele indirecte pentru obținerea acestor oxizi rezultă din reacția reversibilă dintre clor și H_2O:

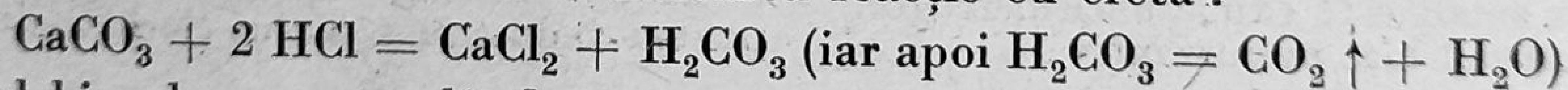


$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

al cărui echilibru este puternic deplasat spre stânga (Iacovchin 1899).

Dintre cei doi acizi formați în această reacție clorhidric și *hipocloros* (HOCl), primul este foarte puternic, iar al doilea foarte slab. Această deosebire accentuată dintre tăria celor doi acizi poate fi folosită pentru separarea lor.

Dacă se scutură în apă praf de cretă ($CaCO_3$) și se trece prin ea un curent de clor, acidul clorhidric dă următoarea reacție cu creta:



$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2CO_3 \text{ (iar apoi } H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2\uparrow + H_2O)$$

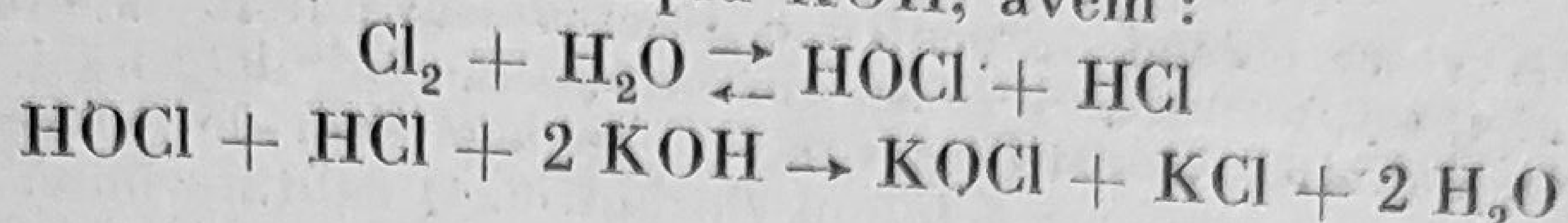
acidul hipocloros acumulându-se în stare liberă. Distilând amestecul se obține în receptor o soluție diluată de HOCl liber.

Fiind o combinație puțin stabilă, HOCl se descompune cu încetul chiar aflat într'o asemenea soluție diluată. Aceasta are o culoare gălbuie și un miros caracteristic. Sărurile acidului hipocloros poartă denumirea de *hipocloriți*. Ca și HOCl însuși, sărurile sale sunt și ele *oxidanți foarte puternici*.

Metoda aplicată în practică pentru obținerea hipocloriților este bazată pe utilizarea reacției reversibile de mai sus, și anume acțiunea clorului asupra apei. Dacă se îndepărtează printr'un mijloc oarecare ionii de H din sfera reacției, întrucât ambele substanțe din membrul din dreapta al ecuației HCl și HOCl

dau în soluție ioni de H, ambele materii prime — Cl_2 și H_2O — nu formează astfel de ioni (mai precis aproape că nu formează), egalitatea deplasându-se astfel spre dreapta.

Se poate ajunge foarte simplu la aceasta, adăugându-se la acest amestec un hidroxid oarecare. Cum însă pe măsura formării lor, ionii de H se vor lega imediat în molecule de apă nedisociabile, egalitatea se va deplasa practic cu totul spre dreapta. Luând ca exemplu KOH, avem :



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$$
$$HOCl + HCl + 2\,KOH \rightarrow KOCl + KCl + 2\,H_2O$$

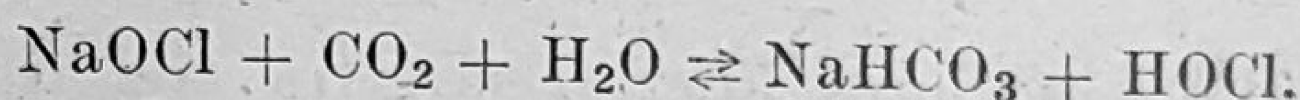
sau în genere



$$Cl_2 + 2\,KOH = KOCl + KCl + H_2O$$

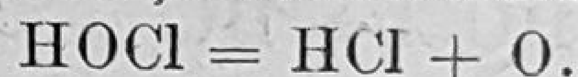
Ca rezultat al reației dintre clor și soluția alcalină se obține așa dar un amestec de săruri ale acizilor clorhidric și hipocloros. Tot astfel are loc procesul, când se substitue KOH cu oricare altă bază. Reacția aceasta are o mare importanță tehnică, deoarece soluția sării hipocloroase formate posedă puternice însușiri oxidante și se întrebuințează de aceea în cantități foarte importante la înălbirea țesăturilor (de in și de bumbac), cât și a hârtiei.

15. Deoarece acidul hipocloros este un acid slab ($K = 3 \cdot 10^{-8}$), într'o țesătură îmbibată cu o soluție de hipoclorit, are loc descompunerea lui sub acțiunea bioxidului de carbon din aer :



$$NaOCl + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + HOCl.$$

Inălbirea este bazată pe oxidarea diferitelor substanțe ce murdăresc țesăturile și are loc grație ușoarei descompuneri (în prezența reductorului) a HOCl liber, conform ecuației :



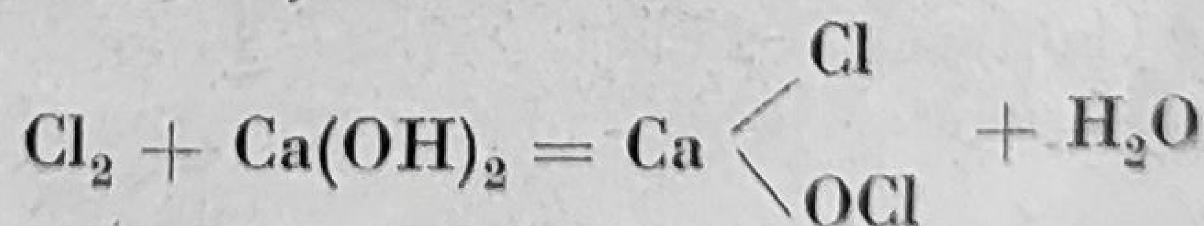
$$HOCl = HCl + O.$$

Deoarece prezența de NaCl nu stânjenește înălbirea, se întrebuințează direct soluția rezultată din reacția clorului cu o bază.

Această soluție este cunoscută deseori sub denumirea de „apă de Javel". In fabricile textile și de hârtie, ea se obține de obicei prin electroliza soluției de NaCl, fără diafragmă. Astfel se formează la început NaOH și Cl_2, care reacționează împreună dând apa de Javel. După întrebuințarea ei, este necesară spălarea foarte atentă a țesăturilor, deoarece excesul de NaOCl, împreună cu HCl format, le poate distruge cu timpul.

16. Hipocloritul de sodiu cristalin poate fi obținut prin evaporarea apei din soluția ce-l conține, sub presiune scăzută. Se separă sub formă de cristal hidratat, de compoziție $NaOCl \cdot 5\,H_2O$. Această sare, prin încălzire până la 70°, se descompune cu explozie.

Dacă înlocuim NaOH sau KOH cu o bază mai ieftină — var stins $Ca(OH)_2$ se obține *clorura de var*. De obicei se prepară prin trecerea clorului prin coloane turnante umplute cu $Ca(OH)_2$. Reacția poate fi exprimată aproximativ prin următoarea ecuație :

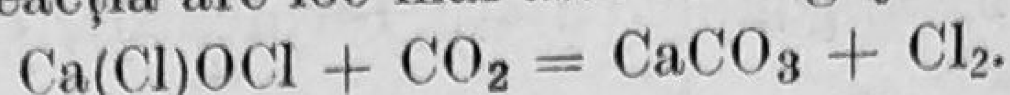


$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OCl \end{matrix} + H_2O$$

Clorura de var este așa dar un amestec de săruri ai acizilor clorhidric și hipocloros.

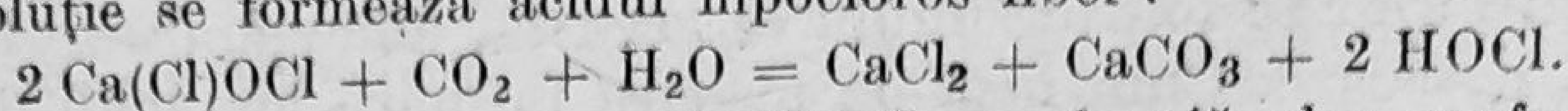
Clorura de var (sau „clorul pentru înălbit") este un praf alb, cu puternice proprietăți oxidante, care se întrebuințează în mari cantități pentru înălbire sau desinfectare. Cu ea se presară cadavrele de animale în timpul epizootiilor, gropile, latrinele etc. In timp de război servește ca *neutralizant fundamental*, adică pentru degazare cât și pentru distrugerea substanțelor toxice.

17. In aer şi sub acţiunea bioxidului de carbon, clorura de var se descompune treptat. In absenţa apei, reacţia are loc mai ales cu degajare de clor :



$$Ca(Cl)OCl + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2.$$

Din contră, în soluţie se formează acidul hipocloros liber :



$$2\,Ca(Cl)OCl + CO_2 + H_2O = CaCl_2 + CaCO_3 + 2\,HOCl.$$

Sub acţiunea acidului clorhidric asupra Ca(Cl)OCl, se degajă clor conform ecuaţiei :



$$Ca(Cl)OCl + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Această reacţie serveşte câteodată pentru obţinerea clorului în laborator : clorura de var amestecată cu ipsos, formează o masă din care se fac cubuleţe mici, care se introduc în aparatul Kipp. Calitatea clorurii de var este în legătură, de obicei, cu cantitatea de clor care se degajă sub acţiunea acidului clorhidric. O calitate bună în comerţ corespunde compoziţiei :

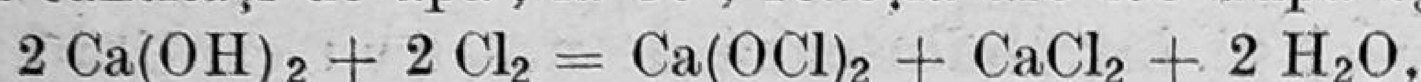


$$3\,Ca(Cl)OCl \cdot Ca(OH)_2 . x\,H_2O,$$

cu conţinut de clor „activ", adică degajat sub acţiunea HCl, în greutate de 35%.

18. Fabricarea unei cloruri de var cu un conţinut mai mare de clor, care să conţină hipoclorit de calciu [$Ca(OCl)_2$], a fost abia recent pusă la punct.

Pentru obţinerea sa, se supune clorurării $Ca(OH)_2$, dar nu uscat, ci după adăugarea unei mici cantităţi de apă ; la 30°, reacţia are loc după egalitatea :



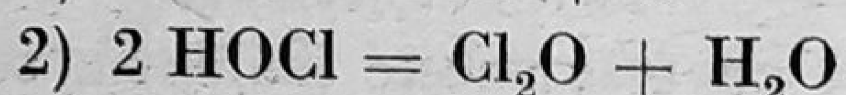
$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O,$$

iar o mare parte din $Ca(OCl)_2$, format se elimină sub forma unui sediment compus din cristale mici. Produsul tehnic, obţinut după filtrare şi uscare, conţine 55...75% clor activ. In contact cu apa se disolvă complet, pe când clorura de var obişnuită dă un sediment abundent de $Ca(OH)_2$.

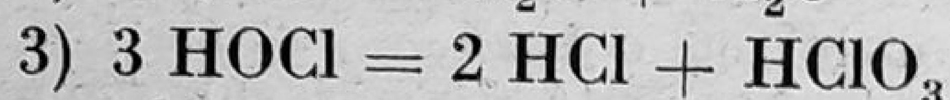
In soluţie acidul hipocloros liber trece prin trei tipuri de transformări, care decurg independent una de alta şi de aceea se şi numesc *reacţii paralele* :



$$1)\ HOCl = HCl + O$$



$$2)\ 2\,HOCl = Cl_2O + H_2O$$

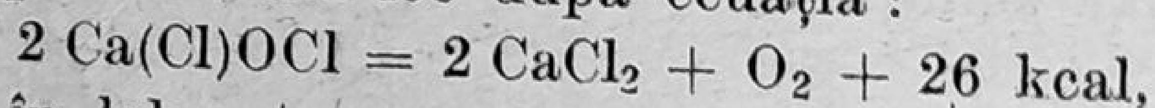


$$3)\ 3\,HOCl = 2\,HCl + HClO_3$$

Toate aceste procese pot decurge concomitent, dar rapiditatea lor depinde în mod hotărîtor de condiţiile existente. Pe calea transformării respective a acestora se poate obţine ca ea să aibă loc practic într'o direcţiune oarecare, unică.

Acţiunea razelor solare directe provoacă descompunerea aproape în întregime a acidului hipocloros, conform primei ecuaţii. Tot astfel decurge reacţia în prezenţa substanţelor ce leagă uşor oxigenul, sau a unor catalizatori (spre exemplu săruri de cobalt).

19. Prin încălzirea unei soluţii concentrate de clorură de var, în prezenţa unei sări de cobalt, descompunerea are loc după ecuaţia :



$$2\,Ca(Cl)OCl = 2\,CaCl_2 + O_2 + 26\ kcal,$$

reacţie folosită uneori în laborator pentru obţinerea oxigenului.

Deoarece prin descompunerea de tipul 2 se obţine un produs gazos (Cl_2O) *oxidul de clor*, această reacţie are loc, mai ales, în cazul fierberii soluţiei de acid hipocloros sau în prezenţa substanţelor higroscopice (exemplul $CaCl_2$). Oxidul de clor este un gaz explosiv, roşu-cafeniu, cu miros asemănător cu acel al clorului. Clorura de var umedă miroase la fel, deoarece HOCl eliminat de către CO_2 din aer se descompune mai departe, în acest sens. Invers, sub acţiu-

nea lui Cl_2O asupra apei se formează HOCl. De aceea oxidul de clor trebue considerat ca anhidrida acidului hipocloros.

20. Molecula de Cl_2O se caracterizează printr'o structură triunghiulară cu parametri: $d_{OCl} = 1{,}68$ Å și $\alpha = 115^0$. Polaritatea ei nu este deosebit de mare, lungimea dipolului fiind de 0,16 Å (după măsurători în soluție).

Oxidul de clor se lichefiază ușor, trecând într'un lichid roșu-cafeniu, extrem de explosiv, având temperatura de fierbere $+2°$, iar cea de solidificare -121^0. Se obține cel mai lesne prin acțiunea la rece a clorului asupra oxidului de mercur proaspăt precipitat. Procesul întreg poate fi exprimat prin ecuația:



$$HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

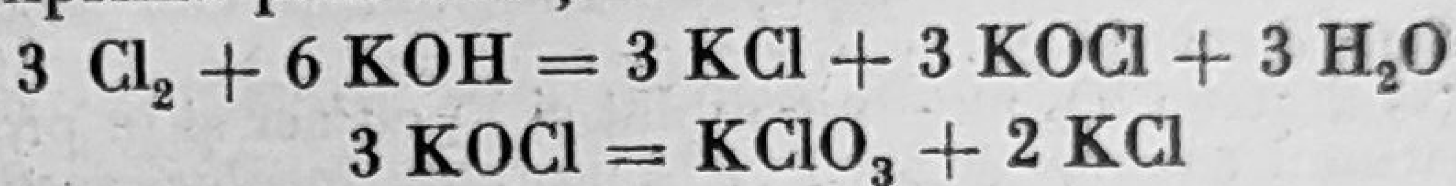
Explozia oxidului de clor are loc chiar numai prin simpla sa transvazare sub formă lichidă, ori la încălzirea gazului, ori în contact cu substanțe incandescente. Explozia e însoțită de formarea de clor și de oxigen liber cât și de degajarea unei mari cantități de căldură:



$$2\,Cl_2O = 2\,Cl_2 + O_2 + 36\ \text{kcal}.$$

De aci rezultă că oxidul de clor este o combinație foarte endotermică. Prin răcirea unor soluții concentrate de Cl_2O în apă, se poate obține un cristal hidratat al acidului hipocloros $HOCl \cdot 2\,H_2O$.

Descompunerea HOCl după tipul 3 are loc cu multă ușurință, într'un mediu alcalin și prin încălzire. De aceea, acțiunea clorului asupra unei soluții bazice fierbinți se exprimă prin ecuațiile:



$$3\,Cl_2 + 6\,KOH = 3\,KCl + 3\,KOCl + 3\,H_2O$$
$$3\,KOCl = KClO_3 + 2\,KCl$$

sau în linii generale:



$$3\,Cl_2 + 6\,KOH = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$$

Ca produse ale reacției apar deci KCl și sarea de potasiu a acidului *cloric* ($HClO_3$) care sare, fiind puțin solubilă în apă rece, se depune prin răcirea lichidului.

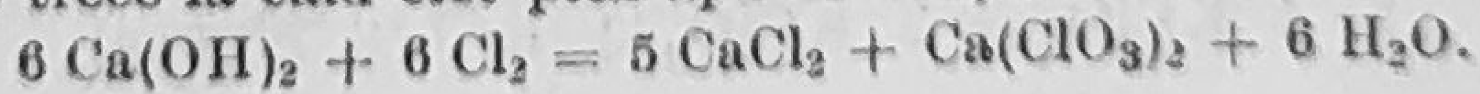
Acidul $HClO_3$ liber poate exista numai în soluție și este un *acid puternic*, disociat aproximativ în același grad ca și HCl și HNO_3. Este totodată un *oxidant energic* și într'o soluție apoasă de 40% provoacă arderea cu incandescență a substanțelor cu care vine în contact (exemplu hârtia). Anhidrida sa corespunzătoare nu este cunoscută.

Spre deosebire de $HClO_3$ liber, sărurile sale (*clorații*) nu sunt oxidanți în soluții. Majoritatea lor sunt incolore (ca și acidul însuși) și ușor solubile în apă. Toate sunt foarte toxice.

21. Dintre sărurile acidului cloric, $KClO_3$ prezintă o importanță practică mai mare și se întrebuințează mai ales în industria chibriturilor și în pirotehnie (la fabricarea rachetelor, cartușelor, semnalizatoarelor, etc.). $NaClO_3$ fiind ușor solubil în apă, este un mijloc minunat pentru distrugerea buruienilor.

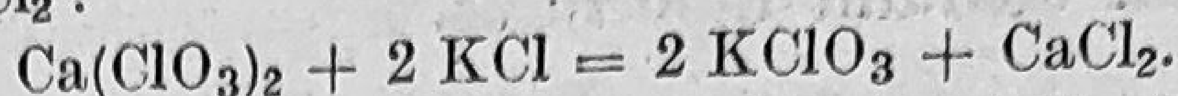
Prin încălzirea cloratului de potasiu, acesta elimină relativ ușor oxigenul; de aceea este întrebuințat pentru prepararea oxigenului în laborator. $KClO_3$ topit întreține energic arderea. Amestecul său cu unele substanțe ușor oxidabile, (sulf, fosfor, zahăr, etc.), explodează prin lovire.

22. Deoarece la reacția cu clorul, studiată mai sus, la o moleculă de $KClO_3$ se formează cinci molecule de KCl, o parte importantă de KOH (care este relativ scump), se cheltuiește fără productivitate. Pentru a se evita acest lucru, se prepară în prealabil $Ca(ClO_3)_2$, apoi se trece la cald clor prin apa ce conține var stins:



$$6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6\,H_2O.$$

Soluția obținută se amestecă cu o cantitate echivalentă de clorură de potasiu, obținându-se $KClO_3$ și $CaCl_2$:

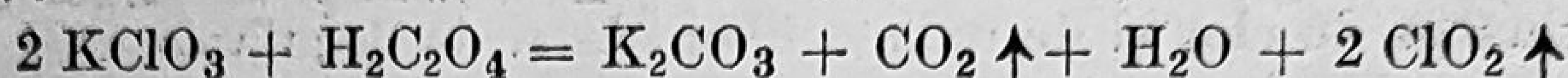


$$Ca(ClO_3)_2 + 2\ KCl = 2\ KClO_3 + CaCl_2.$$

23. Cloratul de potasiu poate fi obținut și prin electroliza unei soluții fierbinți de KCl. Ionul de ClO_3^- conținut în clorați, reprezintă în sine un tetraedru cu parametrii $^{d}clo = 1,48$ Å și $h = 0,49$ Å.

Soluția acidului cloric poate fi ușor obținută prin acțiunea H_2SO_4 diluat asupra $Ba(ClO_3)_2$. Astfel se formează sulfatul de bariu greu solubil și acidul cloric liber. Filtrându-se precipitatul de $BaSO_4$, se poate concentra soluția pe calea evaporării la temperaturi joase (în vid) până la un conținut de aproximativ 50% $HClO_3$. Se va obține un lichid incolor, dens, care la o încălzire peste 40° se descompune cu explozie. Soluțiile care conțin peste 40% $HClO_3$, se descompun cu încetul chiar și la temperaturi obișnuite.

24. Incălzind până la 60° amestecul ușor umezit de $KClO_3$ și acid oxalic ($H_2C_2O_4$), are loc reacția:



$$2\ KClO_3 + H_2C_2O_4 = K_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O + 2\ ClO_2\uparrow$$

și se produce bioxidul de clor galben-verzui, care la o răcire sub + 10° se lichefiază, devenind un lichid roșu-cafeniu și poate fi astfel separat de bioxidul de carbon gazos. Parțial este conținut și în produsele de descompunere la încălzire ale $HClO_3$.

Molecula de ClO_2 se caracterizează printr'o structură triunghiulară ($^{d}clo = 1,53$ Å $\alpha = 137°$), lungimea dipolului fiind egală cu 0,35 Å (după măsurători în soluție). In stare solidă bioxidul de clor se prezintă ca niște cristale roșii-portocalii cu temperatura de topire — 76°. Densitatea vaporilor săi corespunde formulei simple.

Fiind foarte endotermic (temperatura de formare — 27 kcal) și totodată o combinație extrem de nestabilă, bioxidul de clor explodează energic în atingere cu substanțele capabile să se oxideze, sau la încălzire. Bioxidul de clor se disolvă bine în apă și e descompus foarte încet de ea.

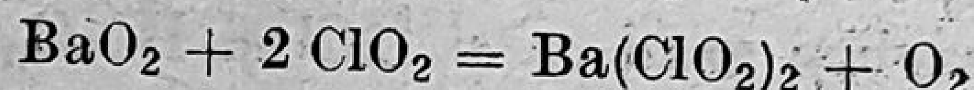
25. Reacția dintre ClO_2 puternic diluat și F_2 cu aer și în proporții precis definite, duce la formarea unui compus gazos $FClO_2$, nestabil, incolor, care se lichefiază la aproximativ — 6° și se solidifică la aproximativ — 115°.

26. ClO_2 reacționând cu soluție bazică, formează cu ușurință sărurile corespunzătoare ambilor acizi, cloric și *cloros*:

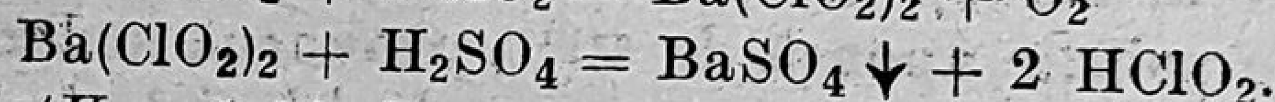


$$2\ ClO_2 + 2\ KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O.$$

Separat de acidul cloric, acidul cloros poate fi obținut din sarea sa de bariu, conform reacțiilor:



$$BaO_2 + 2\ ClO_2 = Ba(ClO_2)_2 + O_2$$



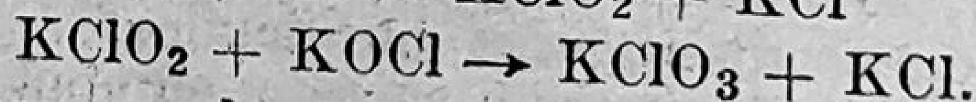
$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2\ HClO_2.$$

Acidul cloros nestabil ($K = 5 . 10^{-3}$) se situează, după proprietățile sale, între HOCl și $HClO_3$. Este cunoscut numai în soluții diluate, în care, dacă se păstrează, se descompune treptat. Sărurile sale (*cloriți*) se caracterizează prin proprietăți oxidante, ce se manifestă puternic numai în mediu acid. Sub acțiunea $KMnO_4$ cloriții se oxidează până la clorați. In stare solidă, sărurile lui $HClO_2$ explodează ușor prin încălzire sau lovire. Preparatele ce conțin $NaClO_2$ (denumite tehnic „texton"), încep să fie întrebuințate în industria textilă la înălbirea țesăturilor.

27. Formarea intermediară a cloritului are loc, după cum se vede, prin trecerea dela hipoclorit la clorit în mediu alcalin:



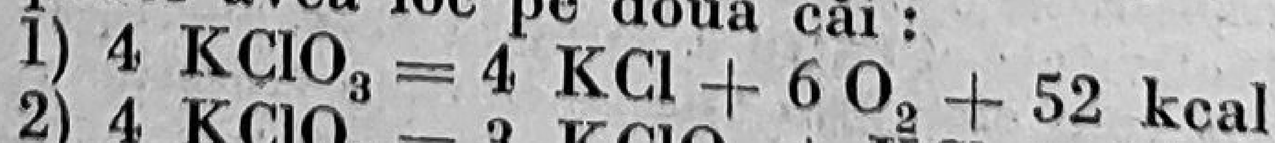
$$2\ KOCl \rightarrow KClO_2 + KCl$$



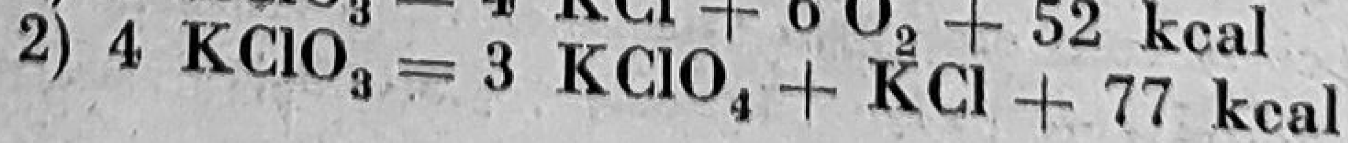
$$KClO_2 + KOCl \rightarrow KClO_3 + KCl.$$

In mediu acid această trecere are loc mult mai repede, așa că formarea cloritului nu se observă.

Prin încălzirea $HClO_3$ până la 356°, acesta se topește și începe să se descompună, ceea ce poate avea loc pe două căi:



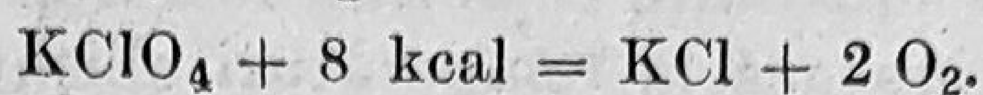
1) $4\ KClO_3 = 4\ KCl + 6\ O_2 + 52$ kcal



2) $4\ KClO_3 = 3\ KClO_4 + KCl + 77$ kcal

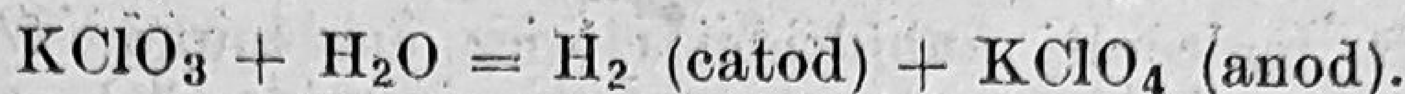
Reacția de tipul 1 are loc mai ales în prezența unui catalizator (MnO_2), iar aceea de tipul 2, în absența sa. Sarea formată prin descompunerea de tipul 2, *percloratul de potasiu*, e foarte puțin solubilă în apă și de aceea poate fi ușor separată de clorura de potasiu.

28. Percloratul de potasiu ($KClO_4$) se întrebuințează la prepararea unor substanțe explozibile. La 610° se topește și începe totodată să se descompună după ecuația:



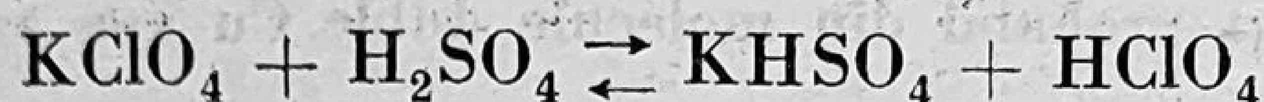
$$KClO_4 + 8 \text{ kcal} = KCl + 2\,O_2.$$

In industrie, $KClO_4$ se obține, de obicei, prin electroliza soluției de $KClO_3$, reacția având loc conform ecuației:



$$KClO_3 + H_2O = H_2 \text{ (catod)} + KClO_4 \text{ (anod)}.$$

Prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra percloratului de potasiu ($KClO_4$) se poate obține acidul *percloric* liber, lichid incolor, fumegând intens la aer, solidificându-se la — 112°. Deoarece $HClO_4$ distilă sub presiune scăzută fără descompunere, este ușor de separat din amestecul format în reacția:



$$KClO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows KHSO_4 + HClO_4$$

La fel cu acidul, majoritatea percloraților sunt incolori.

$HClO_4$ anhidru e puțin stabil și, păstrat, uneori explodează, în schimb soluțiile lui apoase sunt foarte stabile. Ca oxidant, $HClO_4$ e mult mai puțin activ decât $HClO_3$ și în soluții apoase diluate nu manifestă în genere proprietăți oxidante. Dimpotrivă, este *cel mai puternic* dintre toți acizii cunoscuți.

Sărurile $HClO_4$, cu mici excepții (fig. 139), sunt foarte solubile în apă; multe se disolvă bine în solvenți organici (alcool, etc).

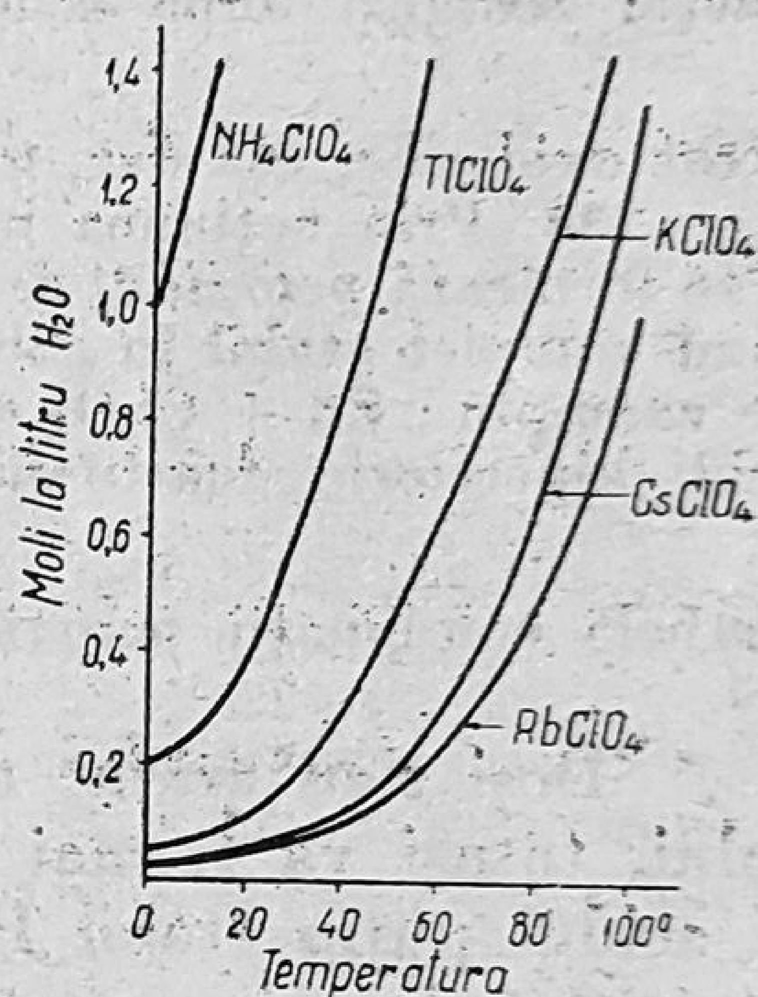


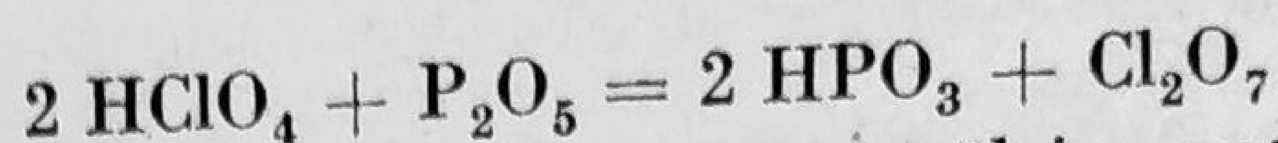
Fig. 139. — Solubilitatea unor perclorați.

29. Prin distilarea soluțiilor diluate de $HClO_4$ distilă mai întâi apa, apoi acidul disolvat și, însfârșit, la 203° începe să distile un amestec azeotrop, conținând 72% $HClO_4$. Deoarece acesta din urmă se descompune prin fierbere, e mai bine ca distilarea $HClO_4$ să fie făcută la vacuum (la 20 mm presiune amestecul azeotrop distilă la circa 111°). Acidul concentrat (72%), aproape anhidru, fumegă la aer, e foarte higroscopic, dar stabil și nu se descompune sub acțiunea luminii. El are multe întrebuințări la analizele chimice, în special pentru eliminarea acizilor mai volatili din sărurile lor.

30. Acidul percloric anhidru se prezintă ca un lichid foarte mobil, în timp ce soluțiile sale concentrate (în apă) au o consistență uleioasă. Prin răcirea lui se poate obține un cristal hidratat, care se topește abia la + 50°, având compoziția $HClO_4 \cdot H_2O$, care trebue privit ca un perclorat al oxoniului, $[H_3O]ClO_4$. Formarea parțială a acestuia după schema: $3\,HClO_4 \rightleftarrows Cl_2O_7 + [H_3O]ClO_4$, are loc, după cât se pare, și în acidul percloric anhidru. Tocmai această reacție (în virtutea descompunerii următoare a Cl_2O_7 după schema: $2\,Cl_2O_7 \rightleftarrows 4\,ClO_2 + 3O_2$) condiționează probabil nestabilitatea acidului percloric apos. Acesta explodează la o încălzire de peste 90°.

31. Cu ajutorul reacției dintre F_2 și $HClO_4$ concentrat se poate obține percloratul de fluor $FClO_4$ incolor, temperatura de topire — 167°, temperatura de fierbere — 16°). Această combinație puțin stabilă are un miros puternic și reacționează foarte ușor.

Prin încălzirea unui amestec de acid percloric cu anhidrida fosforică (P_2O_5) distilă un lichid incolor, uleios (temperatura de fuziune — 91°, temperatura de fierbere + 80°), care este *anhidrida perclorică*. Reacţia are loc după următoarea ecuaţie :

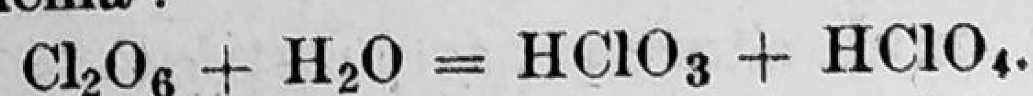


$$2\ HClO_4 + P_2O_5 = 2\ HPO_3 + Cl_2O_7$$

Deşi Cl_2O_7 explodează prin lovire sau încălzire puternică, totuşi e mult mai stabil decât Cl_2O. Cu substanţe ca sulful, fosforul, hârtia, pilitură, etc. anhidrida perclorică nu reacţionează la temperaturi obişnuite. Cu apa formează cu încetul acidul percloric.

32. Constituţia moleculei anhidridei clorice corespunde formulei $O_3Cl\text{-}O\text{-}ClO_3$. Unghiul care uneşte atomul de oxidare cu ambele piramide ClO_3, este de 128°. Molecula se caracterizează printr'o vădită polaritate, lungimea dipolilor fiind egală cu 0,15 Å.

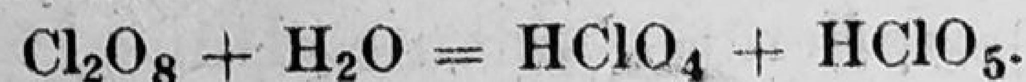
33. Reacţia ozonului cu bioxidul de clor duce la formarea de Cl_2O_6, oxid care se prezintă ca un uleiu roşu-închis, solidificându-se la + 3° şi fierbând la 203°. Sub formă pură este destul de stabil şi se descompune abia cu încetul, dar în prezenţa diverselor substanţe organice explodează uşor. Determinarea greutăţii moleculare pledează pentru faptul că în stare gazoasă ecuaţia de echilibru : $Cl_2O_6 \rightleftarrows 2\ ClO_3$ e mult deplasată spre dreapta. Dimpotrivă, lichidul e format probabil din molecule duble. Cu apa are loc o reacţie energică după schema :



$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4.$$

Acest oxid este, aşa dar, un *amestec* de anhidride ale acizilor percloric şi cloric.

34. Prin acţiunea iodului asupra unei soluţii în eter de $AgClO_4$ precipită AgJ şi se formează *peroxidul de clor* incolor (Cl_2O_8). Acesta nu este volatil cu vaporii de eter, fiind complet stabil în soluţii diluate. Cu metalele dă săruri perclorice [după schema : de exemplu : $Zn + Cl_2O_8 = Zn(ClO_4)_2$], iar cu apa se descompune în acid percloric şi acid hipercloric foarte nestabil.



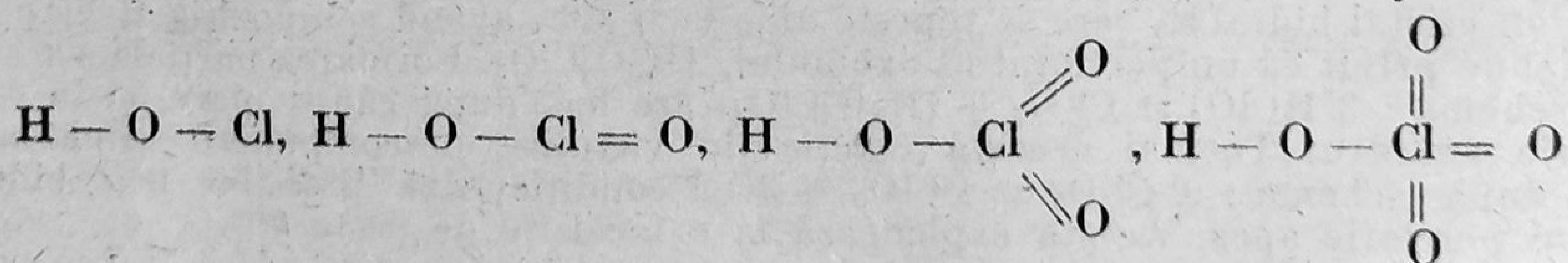
$$Cl_2O_8 + H_2O = HClO_4 + HClO_5.$$

Ambele combinaţii peroxidice ale clorului sunt cunoscute doar în soluţii.

Deşi s'au arătat mai sus denumirile diferiţilor acizi şi săruri ale clorului, totuşi va fi mai util să le înşirăm în tabela de mai jos, adăugându-se şi acidul puţin stabil $HClO_2$.

Acidul	Formula	Denumirea sărurilor
hipocloros	$HOCl$	*hipocloriţi*
cloros	$HClO_2$	*cloriţi*
cloric	$HClO_3$	*cloraţi*
percloric	$HClO_4$	*percloraţi*

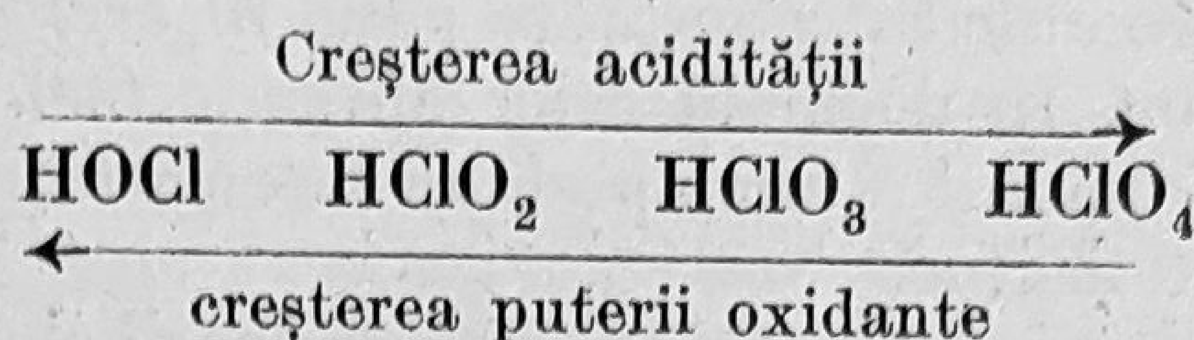
Formulele structurale ale acestor acizi sunt înfăţişate mai jos :



$$H-O-Cl,\ H-O-Cl=O,\ H-O-Cl{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}},\ H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{Cl}}=O$$

După cum se vede din aceste formule, valenţa clorului în acizii studiaţi se schimbă în ordinea + 1, + 3, +5, + 7.

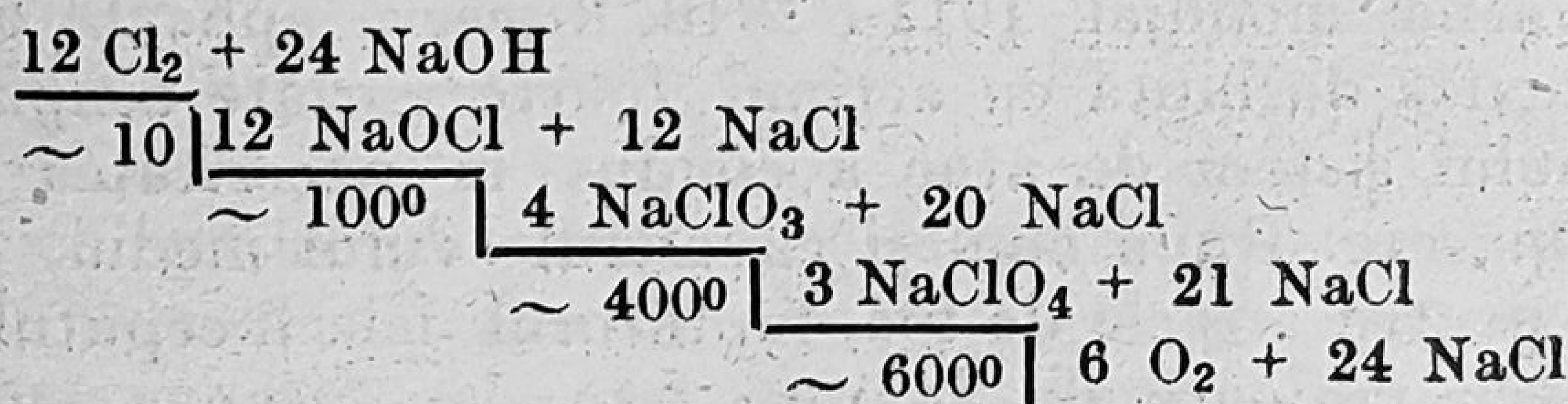
Dacă s'ar compara proprietățile acizilor oxigenați ai clorului după punctele mai importante — tăria ca acid și activitatea oxidantă — se va obține următoarea schemă :



Puterea oxidantă variază așa dar invers cu aciditatea. Ea este cu atât mai mare cu cât acidul considerat este mai puțin stabil. Intr'adevăr, acidul hipocloros și cel cloros sunt mai mult sau mai puțin stabili numai în soluții diluate, concentrația celui cloric poate fi adusă până la 50%, pe când cel percloric este cunoscut în stare anhidră. Primii trei acizi se descompun treptat în soluție, pe când ultimul poate fi păstrat, oricât de mult timp, în această stare. Deși sărurile corespunzătoare sunt de obicei mai stabile decât acizii înșiși, totuși stabilitatea lor relativă este aceeași ca și la aceștia din urmă.

35. Cel mai stabil dintre acizii oxigenați ai clorului fiind $HClO_4$, ne-am putea aștepta ca în reacția clorului cu bazele, el să se formeze instantaneu. De fapt însă, la început se obțin combinațiile mai puțin stabile, ce trec apoi treptat (mai repede prin încălzire) în cele stabile. Pe baza studierii unor asemenea cazuri, Gay-Lussac (1842) a observat așa zisa *regulă a treptei reacției*, care poate fi expusă astfel : *In procesele chimice se formează de obicei la început nu substanțele mai stabile, ci acelea care, din punct de vedere al nestabilității, sunt mai apropiate de sistemul inițial.*

In multe cazuri transformările ulterioare a unor asemenea produse intermediare ale reacției merg atât de rapid, încât nu putem sesiza existența lor. Totuși, variind condițiile, reușim adeseori să descoperim aceste produse intermediare. Dacă am începe, de exemplu, dintr'odată să acționăm cu clorul asupra unei soluții alcaline foarte concentrate și la o foarte puternică încălzire, atunci nici nu am observa formarea acizilor oxigenați ai clorului, ci am obține desigur produsele finale mai stabile la temperaturi ridicate, oxigenul și sarea acidului clorhidric. Potrivind concentrația bazei și încălzirea, se pot separa totuși și sărurile de HOCl, $HClO_3$ și $HClO_4$. Mai jos e arătată schematic regula treptei, pentru reacția dintre Cl_2 și NaOH. Lateral sunt indicate temperaturile aproximative la care procesul ajunge repede la unul sau celălalt stadiu :



Regula treptei reflectă o regularitate naturală excepțional de importantă. De fapt dacă în procesele chimice s'ar forma dintr'odată substanțele mai stabile, atunci numărul combinațiilor chimice cunoscute s'ar ridica în total la vreo câteva sute. Insăși viața ar deveni imposibilă, deoarece toate substanțele organice sunt mai puțin stabile decât astfel de combinații simple ca : H_2O, CO_2. N_2 etc.

In toate aceste cazuri, în care combinațiile ulterioare ale produselor mai puțin stabile se obțin foarte repede sau, din contra, foarte încet, practic noi nu le considerăm ca produse intermediare, fie că le observăm sau nu. De aceea „regularitatea treptei reacției" nu sare deodată în ochi. Adeseori însă numai cu ajutorul ei reușim să ne dăm seama de caracterul mersului proceselor complexe și să le îndreptăm pe acestea din urmă în direcția utilității tehnice maxime pe care o urmărim.

§ 3. **Adsorpţia**. In epoca răsboiului de o sută de ani, dintre Anglia şi Franţa, lupta dela Crecy (1346) a fost câştigată de englezi datorită mai ales introducerii de către ultimii a armelor de foc, care erau cu totul neaşteptate pentru inamic. De atunci, mijloacele de atac întrebuinţate până în acel moment au început să fie repede scoase din uz. In decursul celor aproape 600 de ani ce au urmat, desvoltarea tehnicii răsboiului a mers pe linia intensificării treptate cantitative şi calitative a armelor de foc.

Un salt brusc pe calea căutării de noi mijloace de distrugere în masă a omenirii s'a produs în anul 1915, când Germania a încercat să adopte metoda răsboiului „ chimic". Posibilitatea utilizării sale efective a fost determinată de însuşi caracterul răsboiului : armatele îngropate în pământ deveniseră invulnerabile pentru acţiunea directă a armelor de foc. Obuzele, chiar de calibrul cel mai mare, deveneau aproape neputincioase faţă de masivele fortificaţii de beton şi pământ ale inamicului. Distrugerea acestora cerea o cheltuială colosală de substanţe explozibile şi acestea se fabricau atât de încet, încât inamicul avea tot timpul să ia măsuri pentru întărirea apărării sectorului ameninţat. Trebuia găsită deci o armă nouă, mai uşor de obţinut, şi totodată mai nocivă, acţionând nu printr'o lovitură brutală, directă, ci care , independentă, caută, găseşte şi înfrânge pe inamic.

Găsirea unor astfel de arme printre mijloacele militare obişnuite n'a fost posibilă. Rezolvarea acestei chestiuni cu ajutorul chimiei era cu mult mai uşoară. De fapt, dacă s'ar lua un gaz oarecare nociv şi mai greu decât aerul şi s'ar lansa asupra tranşeelor inamice, în timpul unui vânt prielnic, gazul le-ar umple, ar trece prin toate coridoarele de legătură, într'un cuvânt ar găsi singur pe inamic şi l-ar distruge. Cel mai lesne de obţinut era clorul, care a şi fost primul reprezentant al noului gen de armă.

Desvoltarea noului mijloc ofensiv a mers foarte repede. Pe de o parte s'au desăvârşit metodele transportării substanţelor toxice în teritoriul poziţiei inamice şi răspândirii lor, pe de altă parte însuşi numărul combinaţiilor chimice întrebuinţate în acest scop se socotea cu zecile, un an după primul atac cu gaze. Impreună cu gazele au fost întrebuinţate şi multe substanţe lichide şi solide, răspândite sub forma unor particule minuscule, — ceaţa şi fumul. Spre finele primului răsboi mondial, 1914—1918, fuseseră aplicate o serie întreagă de substanţe toxice de luptă cu acţiuni foarte variate asupra omului.

Introducerea noului sistem de atac a condus la necesitatea elaborării unor noi metode de apărare. După cum şi cavalerul evului mediu, în scut şi zale, părea vulnerabil pentru armele de foc, luptătorul dela începutul primului război mondial nu avea mijloace de apărare faţă de acţiunea substanţelor toxice. Acestea pătrundeau în organism mai ales prin căile respiratorii. Astfel se punea deci problema purificării aerului inspirat de aceste substanţe. Deoarece ele se deosebeau între ele foarte mult prin însuşirile lor, descoperirea unui mijloc general de apărare în contra lor părea o chestiune destul de complicată, acesta a fost totuşi repede găsit (Zelinschi 1915) şi se baza pe fenomenul *adsorpţiei*.

Incă dela sfârşitul secolului XVIII era cunoscut faptul că vaporii, substanţele disolvate şi gazele pot fi adsorbite la suprafaţa corpurilor solide. Foarte des avem de a face cu astfel de aglomerări de vapori de apă, în cantităţi apreciabile, pe suprafaţa tuturor obiectelor în contact cu aerul. O ase-

menea apă adsorbită sau *higroscopică*, cum se mai numeşte, influenţează mult unele proprietăţi ale substanţelor absorbante şi de aceea trebue să ţinem seama de dânsa în multe procese tehnologice.

Una dintre substanţele la care adsorpţia, adică *absorbirea la suprafaţă*, este foarte desvoltată, este cărbunele de lemn obişnuit. Tratarea lui cu vapori de apă supraîncălziţi, la temperatură înaltă, *ridică mult* calităţile sale adsorbante; un asemenea cărbune activat constitue elementul cel mai important din sistemul actual de apărare contra substanţelor toxice de luptă — masca de gaze. Trecând prin cutia măştii de gaze, substanţele toxice sunt reţinute pe suprafaţa cărbunelui şi astfel în căile respiratorii va intra numai aerul curat, eliberat de substanţe toxice.

1. In fig. 140 se poate vedea un tip de mască de gaze modernă: 1. mască de cauciuc (cască) îmbrăcându-se pe cap; 2. ochelari; 3. supapă expiratoare; 4. tub de legătură flexibil din pânză cauciucată; 5. cutia absorbantă, care în timpul întrebuinţării măştii se găseşte într'o raniţă specială, pe pieptul sau umărul soldatului. Unele adausuri leagă chimic substanţele toxice; de asemenea, o căptuşeală de pâslă serveşte pentru reţinerea particulelor care nu au fost oprite de cărbune.

Deoarece, în adsorpţie, raporturile echivalente nu sunt respectate ca şi la disolvare, acest fenomen nu poate fi considerat ca un proces pur chimic. Provenienţa capacităţii de adsorpţie a substanţelor poate fi înţeleasă din fig.141. Particulele unui corp solid oarecare (atomi, molecule sau ioni) sunt dispuse într'o anumită ordine. Astfel condiţiile sunt altele pentru particulele dela suprafaţă decât pentru cele din interior. Desigur că particula A, de exemplu, este înconjurată uniform din toate părţile de particulele vecine. Câmpul ei exterior este deci egal compensat din toate părţile de câmpuri asemănătoare ale particulelor vecine. In altă situaţie se găseşte particula B, deoarece câmpul său e compensat numai din interior. De aceea, la suprafaţă rămâne liber câmpul exterior, pe socoteala căruia pot fi atrase spre solid particulele unor substanţe în altă stare de agregare (gaze sau soluţii).



Fig. 140. — Schema măştii de gaze.

Forţa câmpului adsorbant şi caracterul său sunt determinate de natura *adsorbantului* dat şi de aranjarea particulelor pe suprafaţa sa. In afară de aceasta, capacitatea de adsorbţie depinde şi de mărimea suprafeţei, de aceea se şi înţelege că adsorbanţii diferiţi se pot deosebi mult unul de celălalt, după capacitatea lor de „înghiţire", atât calitativ cât şi cantitativ. Un rol covârşitor în adsorpţie îl joacă forţele de dispersiune. (III, § 6).

2. Adsorbanţii cei mai des întrebuinţaţi sunt: *cărbunele* (de lemn, de sânge, de oase, etc.) şi silicea (SiO_2) preparată în condiţii speciale, aşa numitul „*silicagel*". Deşi suprafaţa specifică a acestor doi adsorbanţi este aproximativ egală (de ordinul a sute de metri pătraţi pe gram), în ceea ce priveşte caracterul acţiunii lor, ei se deosebesc categoric. Pe când cărbunele adsoarbe din soluţiile în apă, ale diferitelor substanţe organice, mai ales

aceste substanţe, silicagelul (sau gelul de silice) adsoarbe în special apa. Tot aşa, cărbunele adsoarbe bine acizii din soluţiile lor apoase şi foarte greu bazele, iar silicagelul acţionează invers. Caracterul adsorpţiei şi intensitatea ei depinde enorm de prepararea prealabilă a adsorbantului. Intr'un grad şi mai înalt se manifestă dependenţa de însăşi natura substanţei adsorbite. De exemplu cărbunele adsoarbe mult mai bine din soluţiile apoase substanţele organice decât cele anorganice, mai bine acidul azotic decât acidul clorhidric etc.

3. Capacitatea de adsorpţie nu este numai o proprietate a corpurilor solide, dar în general a oricărei suprafeţe de separaţie a două faze. Practic suntem obligaţi să ne ocupăm în special de adsorpţia corpurilor solide. Aci, de primul strat de molecule adsorbite pot fi în general atrase următoarele molecule ş.a.m.d., formându-se astfel un strat adsorbant *polimolecular*, adică compus din câteva rânduri de particule (fig. 142). Totuşi atracţia fiecărui strat următor slăbeşte atât de repede, că deseori are loc numai formarea unui strat *monomolecular*.

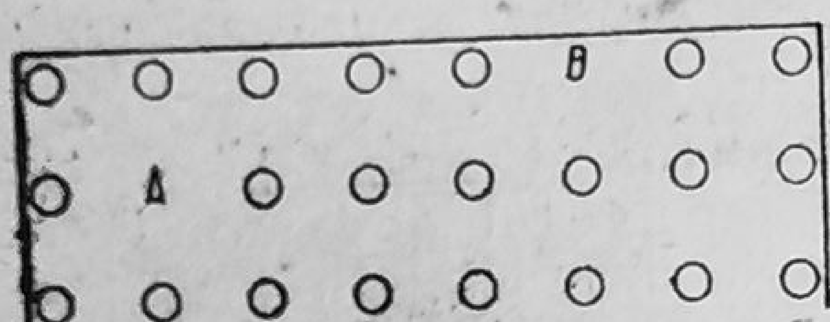


Fig. 141. — Provenienţa câmpului adsorbant.

4. Particulele adsorbite nu rămân imobile la suprafaţă, ci au nişte mişcări de oscilaţie în plan, bine cunoscute. Astfel unele particule se pot desprinde şi trece din nou în gazul aflat în contact cu adsorbantul. Pe de altă parte, de suprafaţa adsorbantului se loveşte încontinuu un şir de noi molecule, astfel ca o parte dintr'însele poate fi reţinută de aceasta. Ca rezultat al existenţei concomitente a ambelor procese se stabileşte un *echilibru de adsorpţie*, adică o stare în care în unitatea de timp numărul de molecule care se desprind de pe suprafaţă, este egal cu acel care este adsorbit de ea.

5. Evident că în starea echilibrului de adsorpţie, în afară de natura adsorbantului cât şi a substanţei adsorbite, va influenţa mult şi *concentraţia* acesteia din urmă, în faza de contact cu adsorbantul. Desigur că prin mărirea concentraţiei creşte şi numărul particulelor care se găsesc în fiecare moment dat pe suprafaţa adsorbantului, adică chiar puterea adsorpţiei. Totuşi raportul numărului moleculelor adsorbite faţă de numărul total al celor care se găsesc în faza de contact va deveni mai mic. Astfel odată cu creşterea mărimii absolute a adsorpţiei, mărimea sa relativă (partea adsorbită în %) scade pe măsura creşterii concentraţiei.

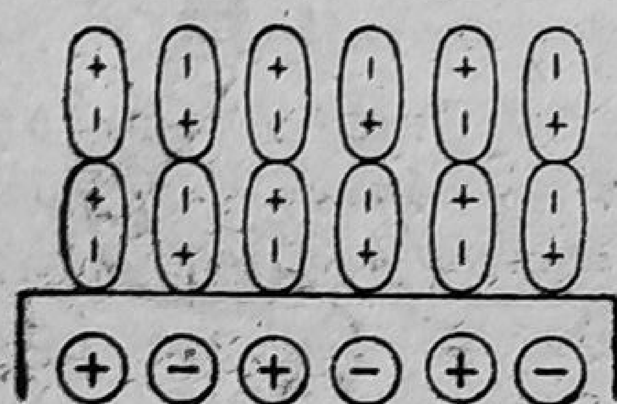


Fig. 142. — Schema stratului adsorbant pentru suprafaţa ionică.

O influenţă esenţială asupra stării de echilibru a adsorpţiei trebue să o aibă şi *temperatura*. Deoarece energia mişcării moleculelor se măreşte odată cu creşterea temperaturii, aceasta din urmă provoacă de obicei scăderea adsorpţiei. Un astfel de mers al procesului este în deplină concordanţă cu principiul lui Le Chatelier, deoarece adsorpţia este însoţită de o degajare de căldură. *Căldura de adsorpţie* poate varia mult în diferite cazuri. De exemplu în cazul adsorpţiei NH_3 pe Cu, ea este egală cu 7 kcal/mol-g, pe Ni cu 11 kcal/mol-g şi pe Fe cu 17 kcal/mol-g.

6. In unele cazuri deplasarea echilibrului de adsorpţie este cauzat de procesele *secundare* ce au loc pe suprafaţa de adsorpţie. Unul dintre acestea poate fi disolvarea substanţei adsorbite în adsorbant, adică trecerea sa dela suprafaţă în interiorul celui din urmă (aşa zisa adsorpţie). Evident că în acest mod suprafaţa se eliberează şi poate adsorbi noi cantităţi de substanţă. Tocmai în felul acesta decurge, după cât se pare, adsorbirea hidrogenului de către paladiul metalic.

Un alt factor care turbură echilibrul de adsorpţie sunt *reacţiile chimice* de pe suprafaţă. Acestea pot avea loc atât între substanţele adsorbite concomitent, cât şi între ele şi însuşi adsorbantul. Procesele de primul fel se referă la cele catalitice şi vor fi mai bine studiate în partea următoare. Reacţiile de al doilea fel duc la adsorpţia selectivă de către suprafaţă a acelei substanţe care reacţionează cu ea chimic şi astfel la schimbarea însuşi caracterului suprafeţei. Tocmai datorită unor astfel de reacţii se produce probabil puternica adsorbire a bazelor de către silicagel.

In sfârşit, stricarea echilibrului de adsorpţie poate fi o urmare a introducerii (sau al formării în procesul reacţiei de pe suprafaţă) a unei substanţe care se adsoarbe mai bine decât prima. In acest caz va avea loc eliminarea de către substanţa nou introdusă a celei

dintâi, adică o deplasare de echilibru deja stabilit. Dacă avem, de exemplu, HCl adsorbit de către cărbune, care se tratează apoi cu o soluție de HNO_3, cea mai mare parte a HCl va fi înlocuită la suprafață de acidul azotic și va trece din nou în soluție.

7. Mult mai simplă este regularitatea observată la adsorpția gazelor. In linii generale gazul se adsoarbe cu atât mai bine, cu cât are temperatura critică mai înaltă. Dat fiind că temperatura de fierbere este aproximativ proporțională cu cea critică (circa 2/3 din ea, dacă se calculează în grade absolute), aceeași regularitate poate fi exprimată și altfel. Substanța se adsoarbe, din faza gazoasă, cu atât mai bine, cu cât punctul său de fierbere e mai ridicat. Astfel se explică de ce, în cazul trecerii prin masca de gaz a aerului care conține clor, este reținut tocmai acesta din urmă și nu oxigenul sau azotul. Din același motiv se produce adsorbirea de către suprafața solidelor a vaporilor de apă din aer și nu a altor gaze. In sfârșit, de o astfel de adsorpție selectivă sunt legate unele metode importante de separare a amestecurilor gazoase, ca obținerea kriptonului și xenonului din aer pe calea adsorpției lor la temperaturi joase și a degajării lor ulterioare de pe suprafața adsorbantului prin încălzire (*desorpția*).

8. Mult mai complicată este situația în cazul adsorpției din soluții, deoarece în acest caz se poate adsorbi nu numai substanța disolvată, dar însăși solventul. Singura regularitate observată aci constă în faptul că substanța se adsoarbe de obicei din soluție cu atât mai bine, cu cât e mai puțin solubilă în solventul dat. Pe această metodă se și bazează „spălarea" parțială a substanței adsorbite prin înlocuirea unui solvent cu altul ce o disolvă mai bine.

9. Un caz special de adsorpție din soluții îl prezintă adsorbirea unor anumiți ioni, de preferință față de alții, de către o suprafață construită dintr'un precipitat de tip ionic dat. Aci se observă o regulă generală: *De preferință sunt adsorbiți ionii care formează o combinație greu solubilă cu ionii de sarcină contrară ai precipitatului.* Fie, de exemplu, o soluție diluată a unei sări de plumb. Dacă i se adaugă o cantitate suficientă de cristale de $BaSO_4$, din cauza adsorpției ionilor de $Pb^{\cdot\cdot}$ pe suprafața cristalelor, soluția poate fi complet eliberată de plumb. Se înțelege dela sine că din precipitat este adsorbită și cantitatea echivalentă a unora sau altor anioni, ceea ce prezintă totuși un proces secundar.

De multe ori se întâmplă că suprafața precipitatului adsoarbe ioni, care intră în propria lui compoziție. Dacă, de exemplu, se precipită $AgNO_3$ cu un exces de HCl, atunci se vor adsorbi de către precipitatul de AgCl în special ionii de Cl'. Dimpotrivă, la precipitarea cu un exces de $AgNO_3$ pe AgCl se adsorb de preferință ionii de $Ag^{\cdot}$.

Importanța practică a fenomenelor de adsorpție este foarte mare. In afară de apărarea chimică, se întrebuințează diferite tipuri de măști de gaze în diferitele industrii cu caracter nociv, în timp de pace. Adsorpția se întrebuințează direct la purificarea zahărului, în industria petroliferă (pentru obținerea benzinei din gazele naturale), etc. Procesele de adsorpție stau la baza vopsitului țesăturilor, tăbăcirii pieilor, etc., de asemenea la eliminarea resturilor de gaze din vasele unde s'a făcut vid, ceea ce prezintă importanță în unele cazuri pentru radiotehnică și industria electrică. Cărbunele de sânge („animal") purificat se prescrie pentru uz intern în unele cazuri de intoxicație.

Adsorpția joacă un rol fundamental în mersul multor reacții catalitice și în chimia soluțiilor coloidale. Pe ea se bazează de asemenea unele metode importante ale chimiei analitice. De altfel cea mai sigură reacție pentru identificarea iodului liber este colorația albastră a amidonului, determinată de formarea unei combinații de adsorpție.

astatiniu

§ 4. Subgrupa bromului. Din elementele care aparțin acestei subgrupe, cel mai greu (Nr. 85) nu a fost până acum găsit în scoarța pământului. Iodul a fost descoperit de Courtois în anul 1811, iar bromul de către Ballard în 1826.

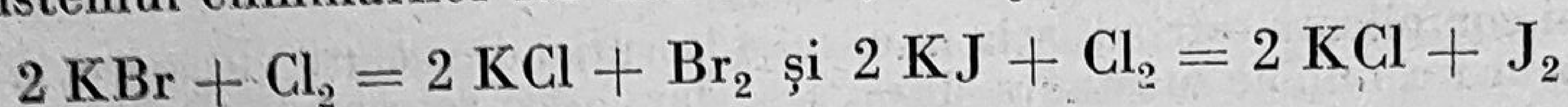
Conținutul în brom al scoarței pământului este de $3 \cdot 10^{-5}$ % iar în iod e $4 \cdot 10^{-6}$ %. După felul răspândirii lor în natură, ambele elemente se asea-

mână mult cu clorul, dar formațiunea de zăcăminte secundare este mult mai puțin caracteristică pentru ele.

In straturile superioare ale zăcămintelor naturale de NaCl se întâlnesc uneori pături compuse din săruri de brom, din care se și extrage o mare parte din producția mondială a acestui element. In U. R. S. S. bromul se extrage din apele lacurilor sărate ale Crimeii (Saki).

O mare parte a iodului se obține din apele marginale de pe lângă zăcămintele de petrol. Apele marginale au o mare importanță industrială, conținând în medie 30 mg iod la litru.

Pentru obținerea bromului și a iodului liber se întrebuințează cel mai des sistemul eliminărilor lor din săruri, cu ajutorul clorului, după reacția:



$$2\,KBr + Cl_2 = 2\,KCl + Br_2 \text{ și } 2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$$

Bromul se degajă astfel sub forma unui lichid brun-roșcat, iodul însă în stare solidă. Producția anuală mondială a primului este de câteva mii de tone, iar a celui de al doilea de aproximativ 1000 tone.

1. Bromul obținut prin eliminarea sa de către clor conține urme de clor. Pentru purificare se tratează cu o soluție concentrată de $CaBr_2$ clorul scoțând bromul după reacția:



$$CaBr_2 + Cl_2 = CaCl_2 + Br_2$$



Fig. 143. Laminaria.

Prin diluarea soluției, bromul se separă sub forma unui strat greu. In scopul purificării finale el e supus distilării după o uscare prealabilă.

2. Dat fiind că și în cele mai bogate ape marginale industriale conținutul în iod nu trece de 0,005%, problema de bază a procesului tehnologic constă în *concentrarea* acestui element. Aceasta se obține fie pe calea adsorpției iodului pe cărbune (sau amidon), fie prin extragerea sa cu ajutorul unui solvent organic nemiscibil cu apa (de obicei petrol lampant), fie prin trecerea sa în compuși chimici greu solubili (CuJ, AgJ). Prelucrarea ulterioară depinde de caracterul metodei de concentrare utilizate.

3. Apa de mare conține aproximativ 0,000005% iod, pe care-l extrag unele alge și-l acumulează, uneori în cantități însemnate. De exemplu laminaria sau varza de mare, mult întrebuințată de japonezi și chinezi în alimentație (fig. 143), conține în stare uscată aproximativ 0,5% iod și servește ca materie primă pentru extragerea lui.

4. Pentru obținerea iodului din cenușa algelor marine (care conține dela 2 până la 3% iod sub formă de săruri) ea se tratează cu apă și după fierberea soluției aceasta e lăsată să cristalizeze. O parte însemnată de NaCl și Na_2SO_4, cuprinsă în cenușă, precipită, iar sărurile de iod fiind mai solubile, rămân în soluția mumă. Iodul este separat apoi prin tratarea soluției mume fie cu clor, fie cu MnO_2 și H_2SO_4.

5. Deoarece presiunea vaporilor de iod solid este foarte mare, el sublimează de obicei prin încălzire. Vaporii sublimează pe părțile reci ale vasului, formând cristale frumoase negru-violete. Sublimarea iodului tehnic (amestecat în prealabil cu mici cantități de KJ) este utilizată în scopul purificării lui.

După proprietățile lor fizice fundamentale, bromul și iodul se situează în același rând cu clorul și fluorul, după cum se vede din tabela de mai jos, în care e inclus de asemenea și hidrogenul;

Formula chimică	Greutatea moleculară (rotunjită)	In condiții obișnuite		P. topire (°C)	P. fierbere (°C)
		Stare de agregare	Culoare		
H_2	2	gaz	incolor	— 259	— 253
F_2	38	gaz	aproape incolor	— 218	— 187
Cl_2	71	gaz	galben-verzui	— 101	— 34
Br_2	160	lichid	roșu-maro	— 6	59
J_2	254	solid	negru-violet	114°	184

Tot cu atâta regularitate variază întreaga serie a elementelor studiate cât și stabilitatea lor la încălzire, energia de disociere a moleculelor fiind cu atât mai înaltă, cu cât este mai mică distanța dintre nucleele ambilor săi atomi:

Molecula	H_2	F_2	Cl_2	Br_2	J_2
Distanța internucleară Å . . .	0,74	1,44	1,99	2,28	2,67
Energia de disociere (kcal/mol-g)	104	64	58	46	36

După cum se vede din fig. 144, descompunerea moleculelor de iod și brom în atomi începe chiar sub 1000°, pe când pentru hidrogen aceasta are loc de abia peste 2000°.

Greutatea specifică a bromului este egală cu 3,1 a iodului cu 4,9. Solubilitatea bromului în apă este, în condiții obișnuite, de cca 35g, iar a iodului de 0,3 g la litru. Mult mai ușor decât în apă se disolvă ambii halogeni în diferiți solvenți organici.

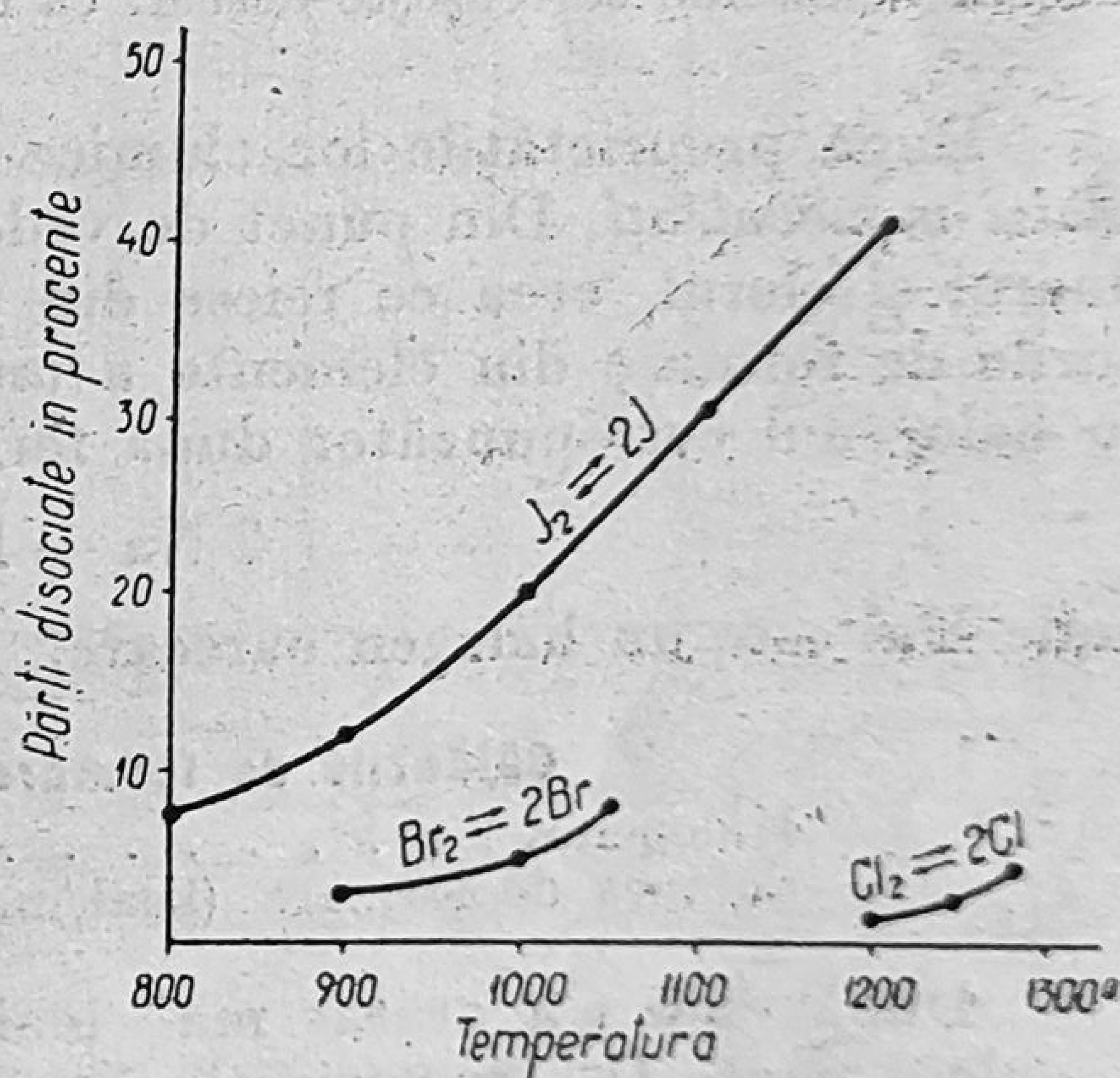


Fig. 144. — Disociația termică a halogenilor.

Vaporii de brom și de iod au un miros puternic. După acțiunea sa toxică, bromul seamănă foarte mult cu clorul. Vaporii de iod manifestă de asemenea o acțiune iritantă asupra membranelor mucoase. Sub forma unei soluții alcoolice de 5-10% (tinctura de iod), iodul este întrebuințat pentru sterilizarea rănilor. El intră de asemenea în compoziția unui număr de preparate medicinale. Bromul se întrebuințează mai ales în industria farmaceutică și la prepararea coloranților organici.

6. Rolul fiziologic al compușilor *bromului* nu este destul de bine lămurit. Compușii *iodului* joacă un rol important în reglarea schimburilor de substanțe în organism, insuficiența iodului în corpul omului provocând apariția bolii numite gușă, boală de care suferă uneori populațiile din regiunile (situate mai ales la înălțimi mari și depărtate de mări).

a căror apă și hrană conțin prea puțin iod. Hrănind vacile cu alge, care conțin iod, se mărește brusc cantitatea de lapte muls, iar la ovine lâna începe să crească mai repede. Există dovezi și cu privire la sporirea creșterii recoltei plantelor cultivate, sub influența adăugării în sol a unor mici cantități de combinații ale iodului.

7. Punctul triplu de pe diagrama stării iodului corespunde temperaturii de 116° și presiunii de 90 mm. Pentru obținerea iodului lichid este deci necesar să se stabilească astfel de condiții, încât presiunea parțială a vaporilor săi să fie peste 90 mm (IV, § 4). Aceasta se poate realiza în modul cel mai simplu prin încălzirea unei cantități suficiente de cristale de iod într'un balon cu gâtul îngust.

8. La temperatura de 130···140° iodul lichid disolvă ușor S, Se, Te, ioduri ale diferitelor metale și multe combinații organice. El însă se disociază parțial după schema: $J_2 \rightleftarrows J^+ + J^-$ valoarea disociației fiind foarte mică: $[J^+][J^-] = 10^{-42}$.

9. Datorită unei mai bune stabilități a halogenilor în solvenți organici, în raport cu apa, prin contactul soluției apoase cu solventul organic, o mare parte din halogen trece în solventul din urmă. In acest fel se poate constata că halogenul se împarte între ambii solvenți (organic și apă) în proporții strict determinate. Dacă, de exemplu, s'ar lua brom și sulfură de carbon (CS_2), raportul concentrației bromului ca stadiu în sulfura de carbon față de concentrația lui ca stadiu în apă, pentru cele mai diferite cantități de brom disolvat, rămâne constant și aproximativ egal cu 80. Acest raport *constant al concentrației* substanței răspândite în ambii solvenți nemiscibili formează obiectul așa numitei *legi a repartiției*. Ea este valabilă însă numai atunci când substanța repartizată în ambele stadii are o aceeași compoziție (de exemplu, compusă din molecule) și nu intră în reacție chimică cu vreun solvent. Raportul concentrației găsit, (adică 80 în cazul dat), se numește *coeficient de repartiție*. Valoarea sa (la temperatură constantă) este caracteristică pentru sistemul dat: Solventul *A* — substanța disolvată — solventul *B*. Așa, de exemplu, prin înlocuirea sulfurii de carbon cu tetraclorură de carbon, coeficientul repartiției bromului devine egal aproximativ cu 30. Repartiția are o mare importanță tehnică, deoarece permite deseori să se extragă o substanță disolvantă dintr'o soluție cu ajutorul altui solvent. Dacă substanța extrasă se găsea inițial în amestec cu altele, desigur că prin tratarea soluției cu solventul adecuat nemiscibil se reușește deseori ca ea să fie separată dintre celelalte.

După proprietățile lor chimice fundamentale, bromul și iodul sunt *metaloizi monovalenți*. Din punct de vedere chimic ei sunt mai puțin activi decât fluorul și clorul, ceea ce reiese din tabela de mai jos, în care se găsesc căldurile de formare din elemente a unei molecule-gram de compus al sodiului cu halogenul corespunzător după formula:



$$2\,Na + Hal_2 = 2\,Na\,Hal$$

unde Hal este un halogen oarecare.

Căldurile de formare ale combinației NaHal

Halogenul	F	Cl	Br	J
Căldura de formare (kcal/mol-g)	136	98	91	77

După cum s'a arătat mai înainte (§ 1), activitatea chimică a oricărui metaloid poate fi caracterizată cantitativ prin valoarea afinității sale pentru electroni, adică a acelei energii care se elimină prin unirea electronului în surplus cu atomul neutru corespunzător. Evident că și invers, pentru ruperea electronului de ionul negativ, trebue cheltuită exact o aceeași cantitate de energie. Mai jos sunt confruntate razele ionilor de Hal și valorile corespunzătoare ale afinității pentru electron (Ionov și Duchelschi, 1940). După cum ne-am și așteptat, se observă că cu cât e mai mare raza ionului, adică cu cât electronul rupt se găsește mai departe de nucleu, cu atât el este mai puțin legat, adică, cu atât e mai mică, pentru electron, afinitatea atomului neutru dat.

Afinitatea halogenilor pentru electroni

Halogenul	F	Cl	Br	J
Raza ionului (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
Afinitatea pentru electron (kcal) . . .	95	86	84	76

In legătură cu scăderea afinității pentru electron în direcția F - Cl - Br-J, fiecare halogen din acest rând este în stare să scoată din combinațiile lor pe toți acei care se găsesc la dreapta sa. Despre înlocuirea clorului de către fluor s'a vorbit mai sus (§ 2). Intr'un mod analog este scos bromul din combinațiile în care se află, de către clor, iar iodul de către brom.

Cu toată afinitatea mai redusă pentru electron, bromul și iodul sunt totuşi metaloizi foarte activi. Cu majoritatea metalelor și cu unii metaloizi (de exemplu cu fosforul) ei sunt capabili să reacționeze la temperaturi obișnuite. Bromul este însă ceva mai puțin activ decât clorul, pe când iodul se deosebeşte în mod remarcabil de el în această privință.

10. Combinațiile cunoscute ale bromului și iodului cât și a altor halogeni, între ei, sunt comparate, după proprietățile lor fizice fundamentale, în tabela care urmează. In afara substanţelor enumerate, cunoaștem de asemenea BrCl galben, care se formează parțial în timpul reacției dintre clor și brom în stare gazoasă.

Toate aceste combinații se obțin pe calea reacției directe între halogenii respectivi și sunt substanțe relativ puțin stabile. Numai JCl_3 este deocamdată uneori utilizat în locul iodului pentru desinfectarea rănilor.

Compoziția	ClF	ClF_3	BrF	BrF_3	BrF_5	JF_5	JF_7	JCl	JCl_3	JBr
Starea de agregare	gaz	gaz	lichid	lichid	lichid	lichid	gaz	solid	solid	solid
Culoarea	incolor	incolor	roş	incolor	incolor	incolor	incolor	roş	galben	roş-violet
Temperatura de topire (°C)	— 154	— 83	— 33	+ 9	— 61	+ 10	+ 6 (presiune)	+ 27	+ 101 (presiune)	+ 42
Temperatura de fierbere (°C)	— 101	+ 11	+ 23	+ 123	+ 41	+ 98	+ 5	+ 97	+ 77 (descompunere)	+ 59

11. Legătura chimică în unele dintre combinațiile studiate are un caracter polar atât de puternic manifestat, încât soluțiile lor cu solvenți, care au o constantă dielectrică destul de mare, conduc electricitatea. Acest fapt a fost observat în special și în mod direct la soluțiile de JCl și JCl_3 în SO_2 lichid, unde iodul se separă la catod, iar clorul la anod. Clorura de iod (JCl) în stare lichidă conduce de asemenea curentul electric, iodul îndreptându-se spre catod, iar clorul spre anod.

Reacția bromului cu hidrogenul are loc abia la o încălzire suficient de puternică și nu complet, deoarece se pornește reacția inversă, adică descompunerea acidului iodhidric. Ca atare, acizii halogenilor nu găsesc o cât de mică aplicație tehnică. In laborator ei sunt lesne de obținut prin descompunerea cu ajutorul apei a compușilor halogenați de fosfor corespunzători, după formula:



$$PHal_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HHal \uparrow$$

reacția mergând ușor chiar la temperatură obișnuită.

La fel cu acidul clorhidric, HBr și HJ sunt gaze incolore care fumegă la aer. Unele dintre proprietățile lor importante sunt comparate cu proprietățile HF și HCl în tabela de mai jos, cât și în fig. 145.

In ultima sunt incluse razele ionilor de Hal şi dimensiunile caracteristice ale moleculelor acizilor halogenaţi corespunzători.

Combinaţia hidrogenului cu halogenul	Căldura de formare din elemente (Kcalmol-g)	Lungimea dipolului Å)	Temperatura de topire °(C)	Temperatura de fierbere °(C)	Solubilitatea în apă la 0°		Căldura de disolvare kcal/mol. g	Gradul de disasociaţie în soluţie de 0,1 N %
					g. în 100g de solvent	mol/litru		
HF . .	64	0,44	— 83	+ 20	∞	∞	15	10
HCl . .	22	0,22	— 112	— 84	41	11,2	18	92,6
HBr . .	8	0.17	— 88	— 67	67	8,3	20	93,5
HJ . .	— 6	0,08	— 51	— 35	75	5,9	19	95

După cum se vede din fig. 145, proprietăţile compuşilor cu hidrogen ai halogenilor din şirul HJ - HBr - HCl se schimbă foarte regulat, iar la trecerea la HF se observă un salt mai mult sau mai puţin brusc, uneori chiar în direcţia inversă a variaţiei obişnuite.

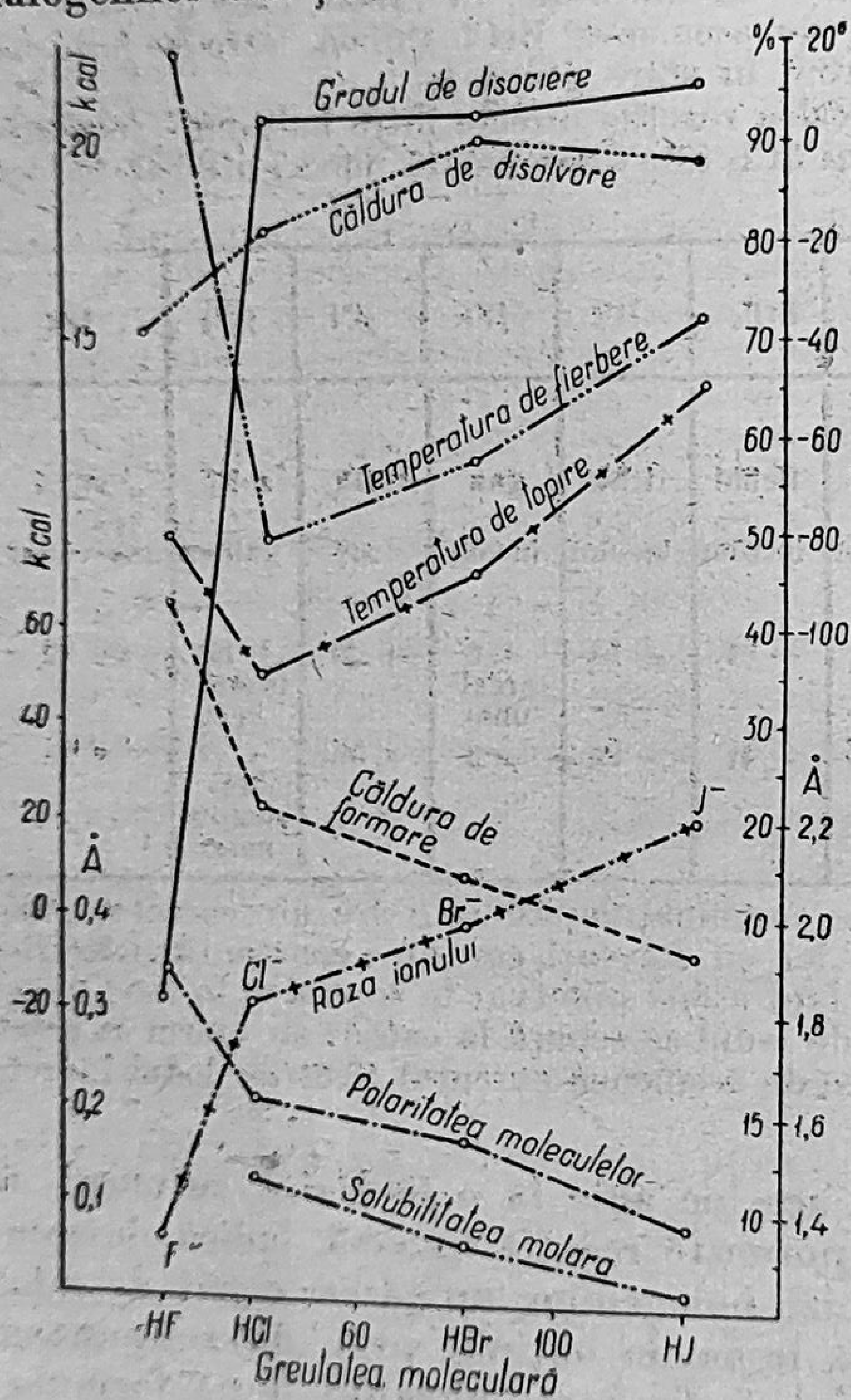


Fig. 145. — Proprietăţile compuşilor hidrogenului cu halogenii.

12. Distanţele nucleare în moleculele HBr şi HJ sunt egale cu 1,41 Å şi respectiv 1,62 Å. Judecând după caracterul transformării căldurilor de formare a compuşilor halogenaţi ai hidrogenului, stabilitatea lor termică trebue să scadă mult dela fluor la iod. Intr'adevăr descompunerea HF în elemente nu se observă nici la temperaturi foarte înalte, pe când pentru analogii săi, partea disociată alcătueşte (în procente):

	HCl	HBr	HJ
la 300°	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003	19
la 1000°	0,014	0,5	33

După însuşirile lor chimice HBr şi HJ se aseamănă mult cu acidul clorhidric. La fel cu ultimul, ei nu reacţionează asupra celor mai multe metale şi a oxizilor în stare anhidră, dar cu soluţia apoasă a acestora dau acizii *bromhidric* şi *iodhidric* foarte puternici. Sărurile primului poartă numele de bromuri, iar ale celui de al doilea ioduri.

Solubilitatea acestor săruri e apropiată de aceea a clorurilor corespunzătoare. O deosebire mai accentuată între cei trei acizi se observă în compor-

tarea lor față de oxidanți. Oxigenul molecular oxidează treptat acidul iodhidric chiar la temperatură obișnuită (sub acțiunea luminii reacția merge mult mai repede). Acidul bromhidric reacționează cu el mult mai încet, cel clorhidric nu se oxidează deloc cu oxigenul molecular. Deoarece totuși acidul clorhidric poate fi oxidat sub acțiunea $KMnO_4$, etc., rezultă din cele expuse că compușii hidrogenului cu halogenii (afară de HF) pot servi ca substanțe reducătoare, cel mai activ în acest sens fiind HJ. Acidul iodhidric gazos este chiar în stare să ardă într'o atmosferă de oxigen (cu formare de H_2O și J_2).

13. Ca și acidul clorhidric, HBr și HJ formează cu apa amestecuri azeotrope conținând respectiv 47% HBr (temp. de fierbere 126°) și 57% HJ (temp. de fierbere 127°).

14. Iodul liber, obținut prin oxidarea parțială a acidului iodhidric, nu precipită, ci rămâne în soluție din cauza reacției cu excesul de ioni J' după schema: $J' + J_2 = J'_3$ (Iacovchin, 1896). Formarea acestui ion complex J'_3 nu este însoțită de o trecere de electroni, ci ea e determinată de atracția moleculei J_2 de către ionul J', la fel cum sunt atrase de către acesta din urmă moleculele de apă. In chip analog pot să apară ioni Br'_3 și Cl'_3. Ionul Hal_3 format în soluție se găsește astfel în echilibru cu produsele descompunerii lui:



$$Hal'_3 \rightleftarrows Hal' + Hal_2$$

In cazul J_3', echilibrul este mult deplasat spre stânga, iar în cazul Cl_3' aproape complet spre dreapta. Br_3' ocupă un loc intermediar. Diluarea soluției și încălzirea favorizează deplasarea echilibrului spre dreapta, iar concentrația mare de Hal spre stânga.

15. Pentru ferirea soluțiilor apoase de HJ de oxidare prin oxigenul din aer, se recomandă adăugarea de mici cantități de fosfor roșu (1 g la litru). Acesta din urmă fiind practic insolubil în acidul iodhidric, transformă totuși pe loc iodul liber, care poate lua naștere prin oxidare din nou în HJ.

16. Disolvați în alți solvenți decât apa, compușii hidrogenului cu halogenii se comportă, în cea mai mare parte, fie ca neelectroliți, fie ca electroliți, fie ca electroliți slabi. In ultimul caz are loc de obicei o intensificare a ionizării pe măsura creșterii numărului atomic al halogenului, mult mai intensă decât în soluții apoase. Astfel, în acid acetic anhidru, pentru HCl și HBr au fost găsite următoarele valori ale constantelor de disociere: $7 \cdot 10^{-10}$ și $2 \cdot 10^{-7}$.

In studiul compușilor *oxigenați* ai bromului și iodului, ca și în cazul clorului, este bine să pornim dela reacția reversibilă;



$$Hal_2 + H_2O \rightleftarrows HHal + HOHal$$

al cărui echilibru în toate trei cazurile este mult deplasat spre stânga (crește în direcția dela clor spre iod).

17. Fiind dependente de natura halogenului, constantele echilibrului reacției considerate au următoarele valori:

$$\frac{[H^{\cdot}][Hal'][HOHal]}{[Hal_2]} = K$$

Hal	Cl	Br	J
K	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-13}$

Trebue remarcat că e posibilă și o altă considerare a hidrolizei halogenilor liberi și anume după schema:



$$Hal_2 + OH' \rightleftarrows HOHal + Hal'$$

18. Relația esențial diferită a fluorului cât și a celorlalți halogeni față de apă, decurge din structurile electronice ale atomilor corespunzători. La oxigen, în stratul doi dinspre nucleu, lipsesc doi electroni, la fluor numai unul. In legătură cu aceasta, fluorul este un metaloid mai activ decât oxigenul și îl scoate din combinațiile sale. Alta este situația pentru ceilalți halogeni. Deși la ei, în stratul periferic, lipsește tot câte un electron, totuși acest strat fiind el însuși așezat mai departe de nucleu, determină faptul că bromul și iodul sunt metaloizi mai puțin activi decât oxigenul. Lucrurile se complică puțin în cazul clorului care e mai puțin metaloid decât oxigenul, în condiții normale, având însă un caracter metaloidic mai pronunțat la temperaturi înalte.

Soluţiile acizilor *hipobromos* (HOBr) şi *hipoiodos* (HOJ) pot fi obţinute prin metoda analoagă acidului hipocloros. Ca şi acesta, ambii acizi sunt combinaţii foarte *nestabile* şi *oxidanţi foarte puternici*. In direcţia Cl-Br-J scade activitatea oxidantă cât şi stabilitatea.

In aceeaşi direcţie dela clor la iod scade şi caracterul *acid* al compusului HOHal. Acidul hipobromos este foarte slab, în timp ce acidul hipoiodos posedă proprietăţi *amfotere* limpede manifestate, din care cauză disocierea sa după tipul fundamental (în $J^{\cdot} + OH'$) are loc într'un grad chiar ceva mai mare decât după cel acid. Ambii acizi sunt cunoscuţi numai în soluţii diluate, având o coloraţie gălbuie sau verzuie şi mirosuri caracteristice. Sărurile lor nu au încă vreo întrebuinţare practică.

19. Distilarea soluţiilor HOBr ($K = 1 . 10^{-9}$) poate fi făcută numai sub presiune mult scăzută, pe când la prepararea HOJ nu ne putem folosi de ea. Constanta de disociere a acidului hipoiodos după tipul acid ($K = 3 . 10^{-11}$) este mai mică decât după tipul de bază ($3 . 10^{-10}$). Trebue observat că pentru disocierea acidă a HOBr şi HOJ au fost propuse recent şi valori cu totul diferite ale constantelor respective, $2 . 10^{-11}$ şi $5 . 10^{-13}$.

20. Prin acţiunea descărcărilor electrice obscure asupra unui amestec răcit puternic de O_2 şi de vapori de Br_2, se formează, după cât se pare, *bioxidul de brom* (BrO_2). Acesta este o substanţă solidă, galbenă-deschis, stabilă sub — 40°. Unul dintre produsele descompunerii sale termice este *oxidul de brom* cafeniu (Br_2O), care se topeşte la — 17° (cu descompunere) şi care dă cu apa HOBr.

In afară de descompunerea oxidantă, lui HOBr şi lui HOJ, le mai este caracteristică o reacţie după schema :



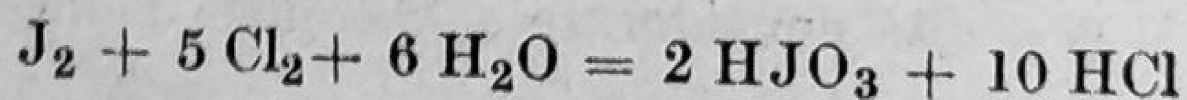
$$3\,HOHal = 2\,HHal + HHalO_3$$

care duce la formarea acizilor respectivi, *bromic* $HBrO_3$ sau *iodic* HJO_3. Dintre aceştia, primul este cunoscut numai în soluţii (dar nu peste 50%), pe când al doilea poate fi separat sub formă de cristale, foarte uşor solubile şi pe deplin stabile la temperatura obişnuită. Ambii acizi sunt incolori.

După proprietăţile sale acidul bromic seamănă uimitor cu $HClO_3$, pe când însuşirile acide şi oxidante ale acidului iodic sunt mai slabe. In contrast cu acizii liberi $HHalO_3$, sărurile lor în soluţii bazice sau neutre nu sunt oxidante. Bromaţii şi iodaţii nu au deocamdată vreo întrebuinţare practică.

Anhidrida corespunzătoare $HBrO_3$ nu e cunoscută. Dimpotrivă, prin încălzirea HJO_3 solid la 200° se formează un praf alb cristalin de *anhidridă iodică*, JO_5, care cu apă dă din nou acidul iodic, iar la o încălzire de peste 275° se descompune în iod şi oxigen.

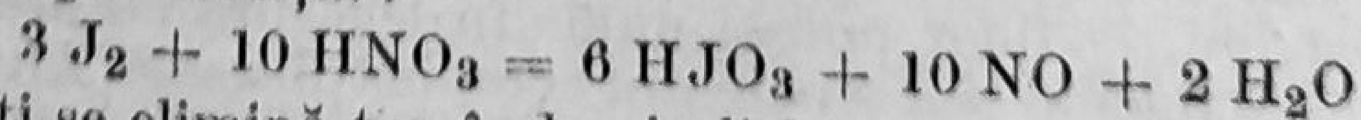
21. Acidul iodic ia naştere de obicei prin acţiunea clorului asupra iodului în apă, conform reacţiei :



$$J_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HJO_3 + 10\,HCl$$

De aceea, prin adăugarea unui exces de apă de clor în soluţia unei sări oarecare a iodului, apare mai întâi coloraţia iodului care apoi dispare.

22. Pentru prepararea HJO_3 se întrebuinţează de obicei reacţia iodului cu acidul azotic concentrat, după ecuaţia :



$$3\,J_2 + 10\,HNO_3 = 6\,HJO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O$$

Oxizii de azot formaţi se elimină trecând prin lichid un puternic curent de aer. Din soluţia concentrată se depun prin răcire cristale incolore de HJO_3, care se topesc în aer. In soluţiile de acid iodic are loc un echilibru de asociere după schema :



$$x\,HJO_3 \rightleftarrows (HJO_3)\,x,$$

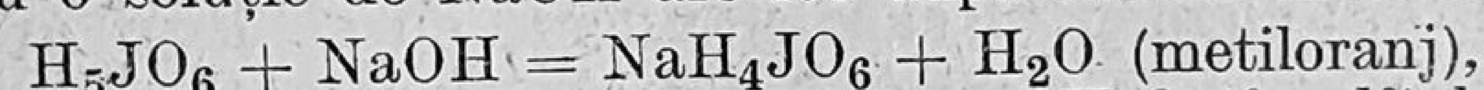
unde $x = 2$ sau 3.

Spre deosebire de $HClO_3$ și $HBrO_3$, acidul iodic cristalizează împreună cu sărurile sale. Astfel se cunosc: $NaJO_3 \cdot 2\,HJO_3$, $KJO_3 \cdot HJO_3$, $KJO_3 \cdot 2HJO_3$, etc. Au fost de asemenea obținute unele produse de adiție cu iodați ale anhidridei iodice de, exemplu $KJO_3 \cdot J_2O_5$ (temp. de topire 316°).

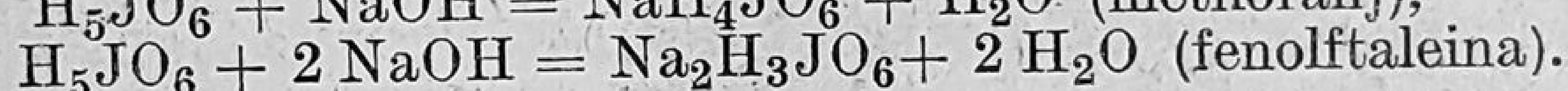
23. Cu ajutorul reacției dintre J_2O_5 și JF_5 se poate obține o *oxifluorură* a iodului pentavalent, de compoziție JOF_3. Acesta se prezintă sub formă de cristale incolore, care în contact cu aerul umed se topesc și se disolvă ușor și în apă. Prin încălzire JOF_3 se descompune.

Combinațiile bromului corespunzătoare lui $HClO_4$ și Cl_2O_7 nu sunt cunoscute. In schimb, este bine studiat acidul periodic, HJO_4, care se prezintă sub formă de substanță cristalină incoloră, care se topește ușor în aer. De obicei se separă cu două particule apă sub formă de cristale care se topesc la 130^0, cu compoziția $HJO_4 \cdot 2\,H_2O$. Prin încălzire mai departe are loc descompunerea, formându-se apă, oxigen și J_2O_5. Proprietățile acide ale acidului periodic sunt incomparabil mai slabe decât $HClO_4$; cele oxidante sunt însă mai puternice. Anhidrida corespunzătoare nu este cunoscută, iar sărurile sale (periodații) nu au deocamdată aplicațiuni practice.

24. Ca acid, HJO_4 ($K = 2 \cdot 10^{-2}$) e mai slab decât acidul iodic ($K = 2 \cdot 10^{-1}$). Dimpotrivă, ca oxidant e mai activ decât HJO_3 (dar mai puțin decât HOJ). Foarte interesantă este comportarea HJO_4 față de apă. Prin reacția ambelor substanțe, se formează, în raport cu condițiile reacției, mai multe combinații cu formula generală: $(HJO_4)\,x \cdot (H_2O)\,y$. In toate aceste combinații, hidrogenul din apă poate fi substituit total sau parțial prin metale, la fel ca și H din HJO_4. In legătură cu aceasta, astfel de combinații sunt considerate uneori ca *acizi complecși*, atribuindu-li-se următoarele formule: HJO_4 ($x = 1$, $y = 0$), H_3JO_5 ($x = 1$, $y = 1$), $H_4J_2O_9$ ($x = 2$, $y = 1$), H_5JO_6 ($x = 1$, $y = 2$). Sărurile acide sunt cunoscute pentru formele structurale enumerate, iar cele neutre numai pentru unele din ele. Astfel, au fost obținuți: Ag_5JO_6 și $Ba_5(JO_6)_2$, în care H_5JO_6 apare ca un acid *pentabazic*. Titrarea lui H_5JO_6 cu o soluție de NaOH are loc după natura indicatorului întrebuințat astfel:



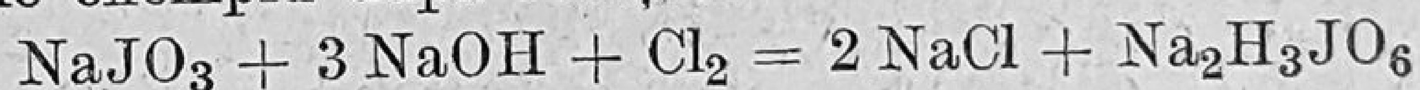
$$H_5JO_6 + NaOH = NaH_4JO_6 + H_2O \text{ (metiloranj)},$$



$$H_5JO_6 + 2\,NaOH = Na_2H_3JO_6 + 2\,H_2O \text{ (fenolftaleina)}.$$

Prin încălzirea H_5JO_6 sub vacuum până la 80°, se obține $H_4J_2O_9$, iar până la 100°, $HJO_4 \cdot H_3JO_5$ liber nu a fost izolat până acum.

25. Sărurile acizilor iodici sunt, în mod obișnuit, puțin solubile în apă, fiind obținute de obicei prin acțiunea clorului, în mediu alcalin, asupra sărurilor corespunzătoare ale acidului iodic, de exemplu după reacția:



$$NaJO_3 + 3\,NaOH + Cl_2 = 2\,NaCl + Na_2H_3JO_6$$

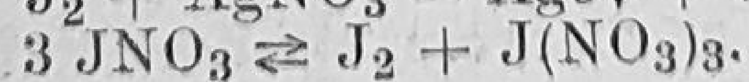
sau prin electroliza soluțiilor sărurilor HJO_3.

26. In afară de compușii halogenilor cu oxigenul, examinați mai sus, se mai cunosc unii, dintre care mai interesanți sunt produșii iodului trivalent, în care acesta are caracter metalic. Așa, de exemplu, sunt cunoscute sărurile cu compoziția JPO_4, $J(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $J(CH_3COO)_3$. Prin electroliza soluției celui din urmă, iodul se separă la catod, ceea ce dovedește sarcina sa pozitivă. In grupa acestor compuși intră, pe cât se pare, și JCl_3. Baza $J(OH)_3$, în stare liberă, nu a fost deocamdată izolată.

Formarea produșilor iodului trivalent se observă la reacția soluțiilor de J_2 și $AgNO_3$ în alcool absolut:



$$J_2 + AgNO_3 = AgJ\downarrow + JNO_3$$



$$3\,JNO_3 \rightleftarrows J_2 + J(NO_3)_3.$$

După cum se vede din aceste ecuații, $J(NO_3)_3$ se găsește în echilibru față de nitratul iodului monovalent, ceea ce se întâmplă probabil și în cazul înlocuirii iodului cu brom.

Prin încălzirea J_2O_5 cu H_2SO_4 concentrat, până la degajarea vaporilor de iod, se obține un lichid în care se depun încet cristale galbene ale sării sulfurice bazice a iodului trivalent, $(JO)_2SO_4$, care se topesc în aer. Prin tratarea lor cu apă se separă o pulbere galbenă, greu solubilă, de compoziție J_2O_4. Acest oxid trebue considerat ca sarea bazică oxiiodică a iodului trivalent, $(JO)JO_3$.

Prin tratarea iodului solid cu ozon se formează o pulbere de J_4O_9, gălbuie, delicvescentă. Aceasta reprezintă sarea oxiiodică neutră a iodului trivalent, $J(JO_3)_3$.

27. Prin reacţia dintre soluţia electrică a Cl_2O_8 şi iodul liber, are loc echilibrul, conform schemei: $Cl_2O_8 + J_2 \rightleftarrows Cl_2 + J_2O_8$, *peroxidul de iod* rezultat fiind incolor şi cunoscut numai în soluţii. El este mai puţin stabil decât peroxidul de clor.

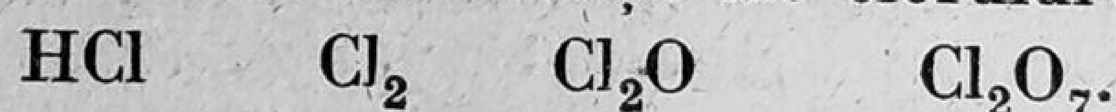
28. Prin acţiunea unui exces de ozon asupra bromului perfect anhidru, se formează cristale de oxid, incolore, de formulă Br_3O_8, combinaţie foarte nestabilă, putând fi păstrată un timp oarecare numai într'un exces de ozon sau la temperaturi scăzute. Cu apa, Br_3O_8 dă o soluţie incoloră, care nu conţine brom liber.

După cum se vede din materialul cercetat mai sus, analogia dintre clor, brom şi iod, în compuşii lor oxigenaţi, este mai puţin vădită decât în cei hidrogenaţi, asemănarea fiind limitată aci în special de acizii de tipul HOHal şi $HHalO_3$ cât şi de sărurile lor corespunzătoare.

§ 5. **Reacţii de oxidare-reducere**. Toate procesele chimice anorganice pot fi mpărţite în două grupe: *a*) reacţii care au loc *fără schimbarea valenţei* elementelor ce reacţionează şi *b*) cele ce au loc *cu schimbarea valenţei*. Din prima grupă fac parte diferitele cazuri ale descompunerilor de substituţie, ale căror ecuaţii sunt de obicei foarte simple. In cea de a doua intră reacţiile de eliminare şi o serie de procese chimice, deseori foarte complicate. Pentru stabilirea rapidă şi exactă a ecuaţiei lor e necesară însuşirea unei metode speciale.

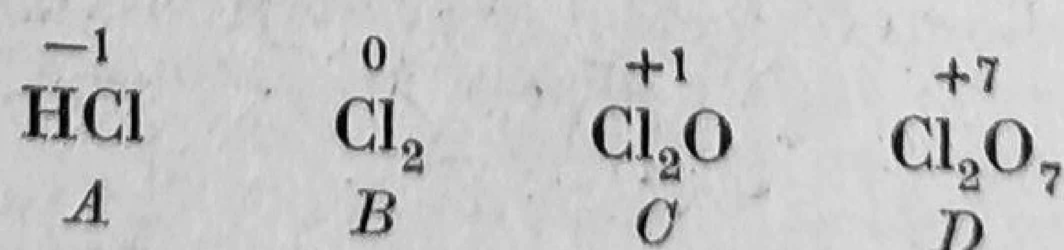
Reacţiile de al doilea tip se numesc reacţii de *oxidare-reducere* sau pe scurt (dar nu absolut exact) reacţii oxidante. Chiar denumirea ne arată că prin oxidare se înţelegea iniţial numai alipirea la substanţă a oxigenului, iar prin reducere, deslipirea sa. Sensul cuvintelor „oxidare" şi „reducere" poate fi totuşi generalizat, dacă se ţine seama de faptul că oxigenul atrage aproape întotdeauna electronul din elementul care se uneşte cu el. Prin urmare, sensul de oxidare rezidă în pierderea de electroni a substanţei oxidante. Dimpotrivă, prin reducere ea recapătă electronii cedaţi mai înainte. Aşa dar, esenţa reducerii constă în alipirea de electroni de către substanţa redusă. Pentru toate raţionamentele următoare nu este deloc important faptul, dacă electronii trec pe deplin dela un atom la altul (legătură ionică), ori se desprind mai mult sau mai puţin (legătură polară). In general, deci, reacţiile oxi-reducătoare pot fi definite ca reacţii legate de *trecerea electronilor* dela unii atomi la alţii.

Să examinăm o serie de combinaţii ale clorului:



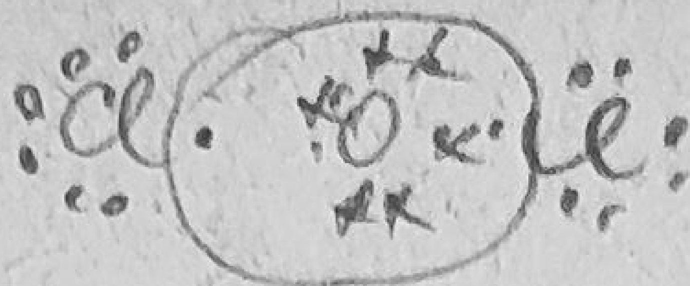
$$HCl \quad Cl_2 \quad Cl_2O \quad Cl_2O_7.$$

La HCl, clorul este monovalent şi deci el desprinde un electron dela hidrogen şi prin urmare are o sarcină negativă. In molecula Cl_2 niciunul din atomi nu atrage electronul într'o măsură mai mare decât altul, prin urmare sarcina fiecăruia este egală cu zero. In Cl_2O clorul este din nou monovalent, dar aici oxigenul atrage un electron dela clor şi prin urmare acesta are o sarcină pozitivă. In Cl_2O_7, clorul este heptavalent şi încărcat de asemenea pozitiv. Schematic, cele de mai sus pot fi astfel rezumate:



$$\underset{A}{\overset{-1}{HCl}} \quad \underset{B}{\overset{0}{Cl_2}} \quad \underset{C}{\overset{+1}{Cl_2O}} \quad \underset{D}{\overset{+7}{Cl_2O_7}}$$

Vorbind de trecerea clorului din starea *A* în starea *D* putem spune, că



el cedează 8 electroni, prin trecerea dela C la D şase electroni, dela B la D şapte electroni, etc. Din contra, prin trecerea dela D la C, fiecare atom de clor alipeşte şase electroni, dela D la B, şapte electroni, dela D la A, opt electroni. Substanţa în a cărei compoziţie intră un element care alipeşte electroni se numeşte *oxidant*; iar substanţa ce cuprinde un element care cedează electronii se numeşte *reducător*.

1. Cel mai simplu sistem oxi-reducător este instalaţia de electroliză (fig. 146). In această instalaţie, catodul cedează într'una electroni ionilor, adică este un *reducător*, iar anodul îi desprinde tot timpul dela ioni, adică funcţionează ca *oxidant*. Trebue remarcat că dintre toate metodele oxi-reducătoare ale chimiei, electroliza este universală.

Pentru alcătuirea ecuaţiei reacţiei oxi-reducătoare este necesar înainte de toate să se cunoască formulele chimice atât ale substanţelor iniţiale cât şi cele ale produselor obţinute. Primele, natural le cunoaştem, celelalte trebue stabilite fie prin analiză chimică, fie direct pe baza proprietăţilor cunoscute ale elementelor; deoarece totuşi procesele oxi-reducătoare au loc de obicei în soluţii apoase, nu putem stabili prin metode directe, dacă apa intră în reacţie sau, dimpotrivă, e obţinută ca rezultat al ei, aceasta determinându-se abia la alcătuirea ecuaţiei.

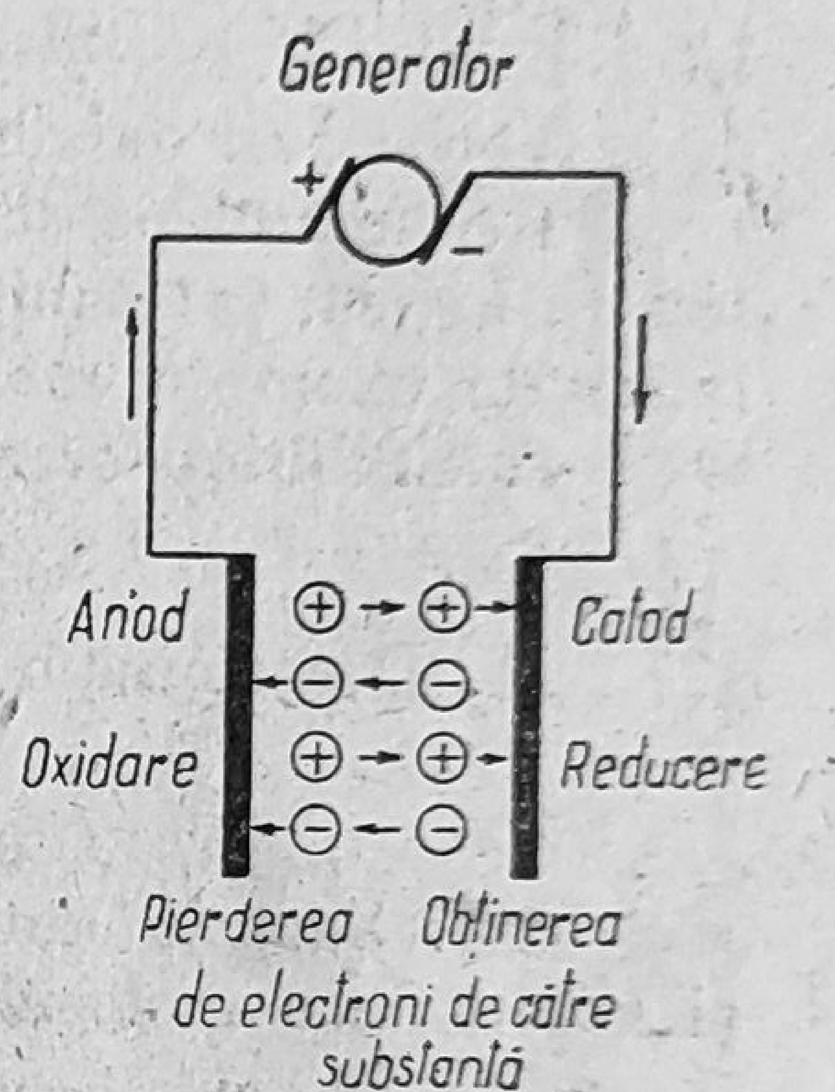
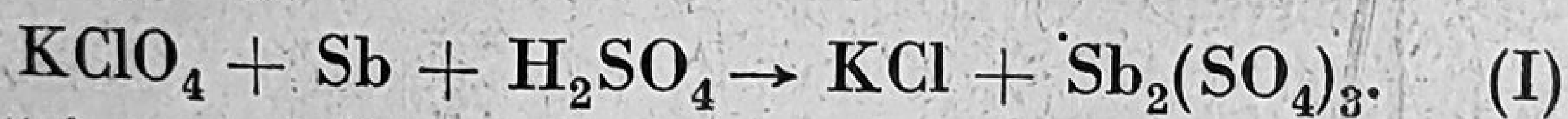


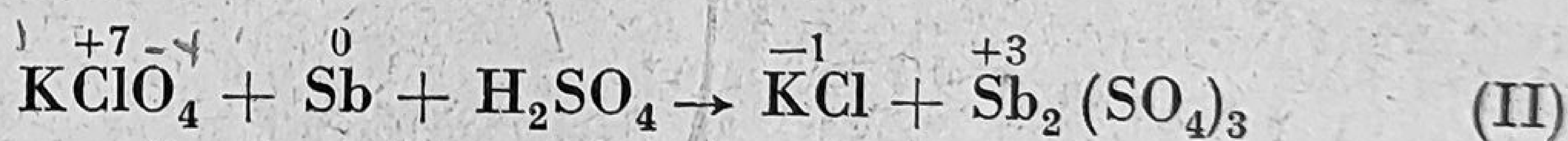
Fig. 146. — Schema oxidării şi reducerii electrolitice.

Să examinăm, de exemplu reacţia dintre percloratul de potasiu şi stibiul metalic, în mediu sulfuric. Analiza produselor reacţiei arată că se formează KCl şi $Sb_2(SO_4)_3$. Prin urmare:



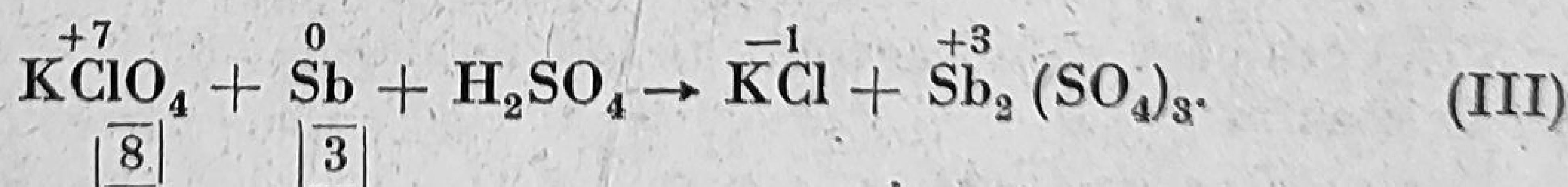
$$KClO_4 + Sb + H_2SO_4 \rightarrow KCl + Sb_2(SO_4)_3. \qquad (I)$$

Găsim sarcinile care schimbă valenţa elementelor şi scriindu-le deasupra acestora din urmă, avem:



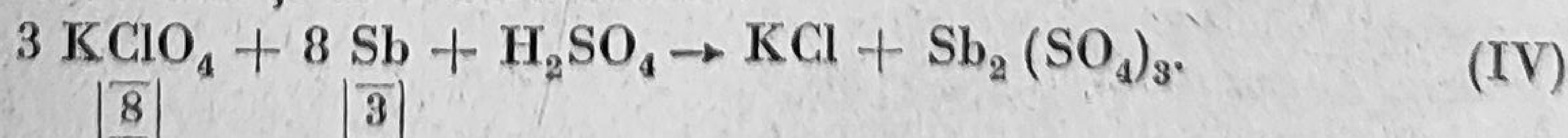
$$K\overset{+7}{Cl}O_4 + \overset{0}{Sb} + H_2SO_4 \rightarrow K\overset{-1}{Cl} + \overset{+3}{Sb_2}(SO_4)_3 \qquad (II)$$

Din ecuaţia (II) se vede că valenţa clorului a trecut dela + 7 la —1. Prin urmare, $KClO_4$ este un oxidant şi o moleculă a sa (mai exact clorul) alipeşte în cursul reacţiei opt electroni. Pe de altă parte, valenţa stibiului s'a schimbat dela 0 la + 3. Prin urmare, stibiul este un reducător, iar fiecare atom al său cedează trei electroni. Notând acest fapt dedesubtul substanţelor corespunzătoare avem:



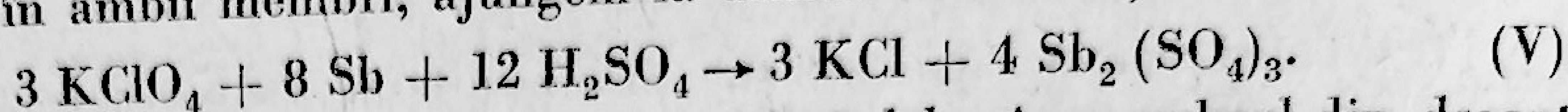
$$\underset{\boxed{8}}{K\overset{+7}{Cl}O_4} + \underset{\boxed{3}}{\overset{0}{Sb}} + H_2SO_4 \rightarrow K\overset{-1}{Cl} + \overset{+3}{Sb_2}(SO_4)_3. \qquad (III)$$

Toate moleculele substanţelor ce intră în reacţie şi ale celor rezultante sunt însă electric neutre. De aceea, *numărul total al electronilor cedaţi în procesul reacţiei de către reducător trebue să fie egal cu numărul total de electroni alipiţi de către oxidant*. De aci deducem *coeficienţii de bază* ai egalităţii, coeficienţii oxidantului şi ai reducătorului:



$$3\,\underset{\boxed{8}}{KClO_4} + 8\,\underset{\boxed{3}}{Sb} + H_2SO_4 \rightarrow KCl + Sb_2(SO_4)_3. \qquad (IV)$$

Acum trebue să verificăm numărul atomilor fiecărui element în ambii membri ai ecuației și să punem coeficienții respectivi (este logic să începem cu elementele care își schimbă valența în decursul reacției: hidrogenul și mai ales oxigenul, dacă nu intră în ecuație în stare liberă, trebue controlați de obicei cu ultimii). Egalând cu ajutorul coeficienților numărul atomilor de Cl, Sb, K și S în ambii membri, ajungem la următoarea ecuație:



$$3\,KClO_4 + 8\,Sb + 12\,H_2SO_4 \rightarrow 3\,KCl + 4\,Sb_2(SO_4)_3. \qquad (V)$$

Verificând hidrogenul, vedem că nu există deloc în membrul din dreapta. Deoarece hidrogenul liber în procesul reacției nu s'a eliminat, este evident că el a mers la formarea apei. Astfel obținem în sfârșit ecuația:

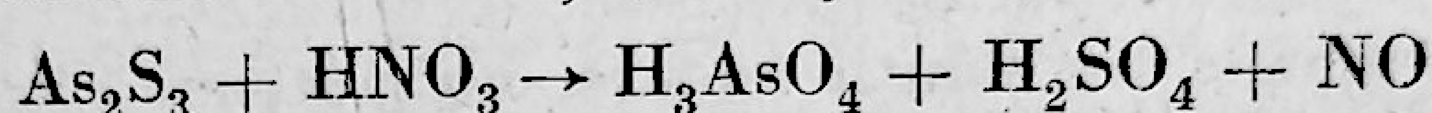


$$3\,KClO_4 + 8\,Sb + 12H_2SO_4 = 3\,KCl + 4\,Sb_2(SO_4)_3 + 12\,H_2O. \qquad (VI)$$

Verificând oxigenul ne convingem că ecuația este exact alcătuită.

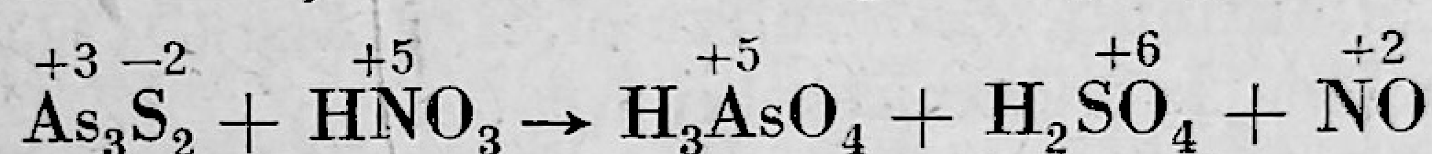
Rezumând pe scurt cele examinate mai sus, ajungem la următoarea înșiruire logică, în stabilirea ecuației reacțiilor oxi-reducătoare. (Să încercăm să luăm un exemplu mai complex, reacția dintre As_2S_3 și HNO_3):

I. Stabilim formulele substanțelor obținute, ca rezultat al reacției:



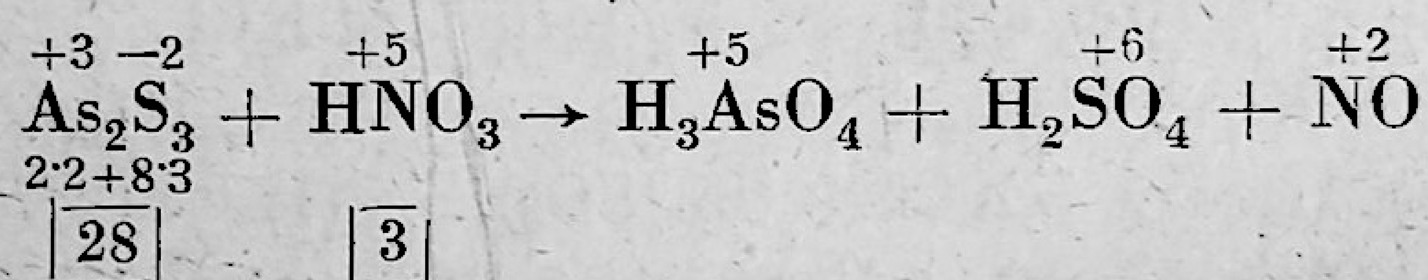
$$As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

II. Determinăm valența elementelor ce participă, până la, și după reacție;



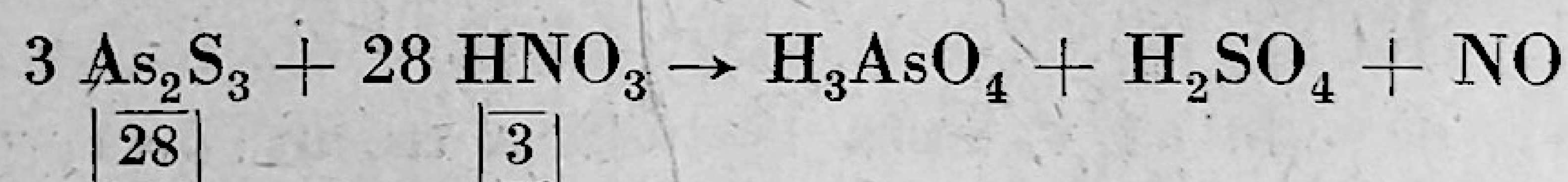
$$\overset{+3\ -2}{As_3S_2} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow H_3\overset{+5}{As}O_4 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+2}{N}O$$

III. Socotim numărul electronilor cedați de o moleculă a reducătorului și alipiți de o moleculă a oxidantului:



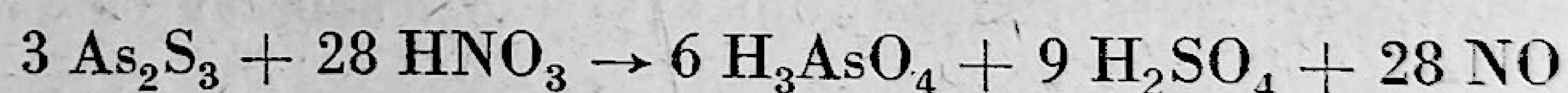
$$\underset{\underset{\boxed{28}}{2\cdot2+8\cdot3}}{\overset{+3\ -2}{As_2S_3}} + \underset{\boxed{3}}{H\overset{+5}{N}O_3} \rightarrow H_3\overset{+5}{As}O_4 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+2}{N}O$$

IV. Găsim *coeficienții de bază*, adică coeficienții substanței oxidate și reducătoare;



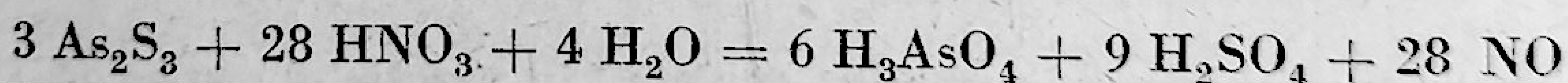
$$3\,\underset{\boxed{28}}{As_2S_3} + 28\,\underset{\boxed{3}}{HNO_3} \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

V. Verificăm numărul atomilor fiecărui element (deocamdată fără hidrogen și oxigen) în produsele inițiale și finale ale reacției și egalăm repartizând coeficienții;



$$3\,As_2S_3 + 28\,HNO_3 \rightarrow 6\,H_3AsO_4 + 9\,H_2SO_4 + 28\,NO$$

VI. Verificăm și hidrogenul, găsind numărul moleculelor de apă ce participă la reacție;



$$3\,As_2S_3 + 28\,HNO_3 + 4\,H_2O = 6\,H_3AsO_4 + 9\,H_2SO_4 + 28\,NO$$

VII. Verificăm oxigenul și ne convingem dacă ecuația este exact alcătuită.

Se înțelege dela sine că nu există nicio necesitate de a se transcrie reacția de câteva ori, așa că toate operațiunile arătate mai sus au loc scriind o singură ecuație (după o oarecare obișnuință, chiar din memorie). Dovada exactității coeficienților puși este egalitatea numărului atomilor din fiecare element, în ambii membri ai ecuației. In cazul reacțiilor ce au loc fără schimbarea valenței, calea rămâne aceeași, dar punctele III și IV cad.

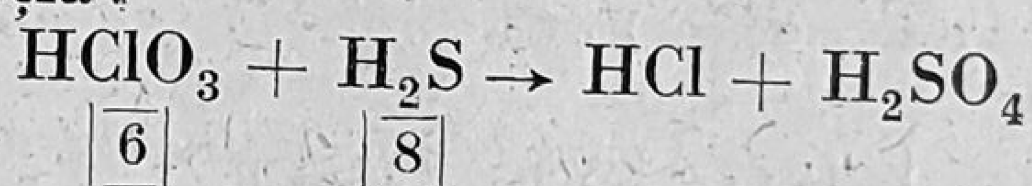
Exerciţii. Să se termine următoarele ecuaţii schematice;
1. $Sb_2S_5 + HNO_3 \rightarrow H_3SbO_4 + H_2SO_4 + NO$
2. $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl$
3. $HOCl + Br_2 \rightarrow HBrO_3 + HCl$
4. $HClO_3 + HCl \rightarrow Cl_2$

2. In operaţiunile cu oxidanţi şi reducători este bine să ne folosim de multe ori de concentraţiile lor *normale*. Prin soluţia normală a oxidantului sau reducătorului se înţelege soluţia care conţine la litru un gram-echivalent de oxidant (sau greutatea oxidantă normală), adică o parte de moleculă-gram, corespunzând unui electron cedat sau alipit de fiecare moleculă. Astfel, de exemplu, prin utilizarea lui $HClO_3$ ca oxidant, care se reduce în cursul reacţiei până la HCl, valenţa clorului se schimbă dela + 5 la — 1, adică un atom al său (prin urmare şi o moleculă de $HClO_3$) alipeşte 6 electroni. De aceea soluţia normală de $HClO_3$ va conţine la litru 1/6 mol-g. Toate notările concentraţiei rămân aceleaşi ca şi în soluţiile normale de acizi şi baze (V, § 5).

Exerciţii: 1. Cu cât este egală greutatea normală oxidantă a lui $KClO_4$, dacă în procesul reacţiei el se reduce până la KCl?
2. Câte grame de iod va conţine un litru de soluţie 0,1 *N*, dacă procesul reacţiei J_2 se reduce la HJ?
3. Cu cât este egală greutatea normală oxidantă a lui KJ, dacă în cursul reacţiei aceasta se oxidează până la KJO_3?
4. Câte mg soluţie 0,01 *N* se pot face din 5 g $KBrO_3$, dacă în cursul reacţiei el se reduce la Br_2?
5. Se dă o soluţie conţinând 4 g $HClO_4$ la litru. Care va fi normalitatea ei, la întrebuinţarea sa ca soluţie de acid cât şi ca soluţie de oxidant (în procesul reacţiei $HClO_4$ se reduce la HCl)?

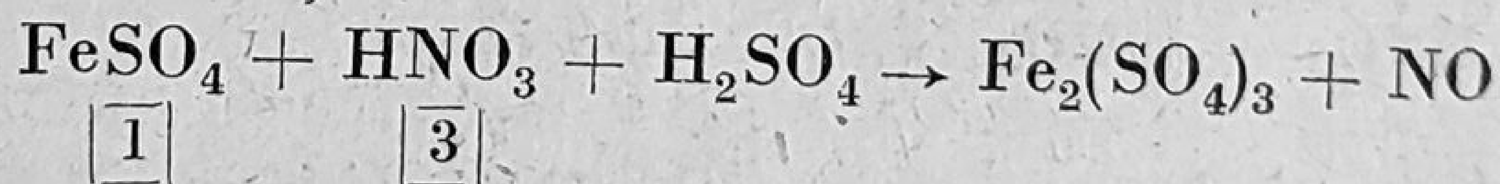
Metodica analizată mai sus, cu privire la alcătuirea ecuaţiei reacţiilor oxi-reducătoare, este direct utilizată în majoritatea proceselor întâlnite în practică. Totuşi, în unele cazuri speciale, se simte nevoia unor lămuriri suplimentare. Astfel de cazuri sunt cercetate mai jos:

A) Dacă numărul electronilor cedaţi substanţei reduse şi numărul electronilor alipiţi de corpul oxidat au un cel mai mare divizor comun, atunci ambele numere se împart prin el, pentru a afla astfel coeficienţii lor de bază. De exemplu pentru reacţia:



$$HClO_3 + H_2S \rightarrow HCl + H_2SO_4$$
$$\boxed{6} \qquad \boxed{8}$$

coeficienţii de bază nu vor fi 8 sau 6, ci 4 şi 3. Dimpotrivă, dacă numărul electronilor oxidantului sau reducătorului participând la reacţie este impar, trebuind totuşi să obţinem un număr par de atomi, coeficienţii de bază *se dublează*. Astfel în reacţia:



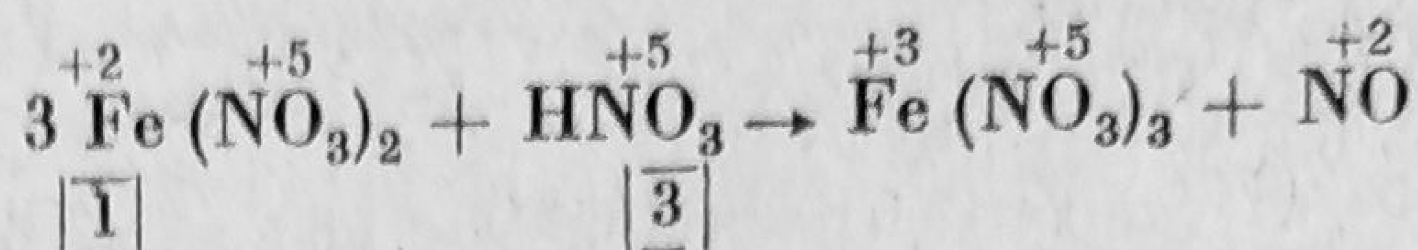
$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO$$
$$\boxed{1} \qquad \boxed{3}$$

coeficienţii de bază nu vor fi 3 şi 1, ci 6 şi 2.

Exerciţii: Să se termine următoarele reacţii schematice:
1. $HClO_3 + H_2S \rightarrow HCl + H_2SO_4$.
2. $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO$.
3. $HClO_4 + SO_2 \rightarrow HCl + H_2SO_4$.
4. $FeCl_3 + HJ \rightarrow FeCl_2 + HCl + J_2$.

B) Oxidantul sau reducătorul, în afara acestei funcţii, se consumă de asemenea pentru legarea produşilor obţinuţi ca rezultat al reacţiei.

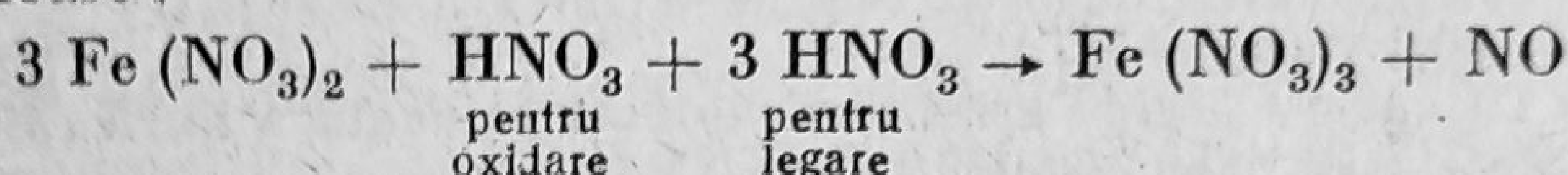
Judecând, după toate acestea, găsim că în reacția (după stadiile I-IV trecute):



$$\overset{+2}{3\,Fe}\,(\overset{+5}{N}O_3)_2 + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+3}{Fe}\,(\overset{+5}{N}O_3)_3 + \overset{+2}{N}O$$

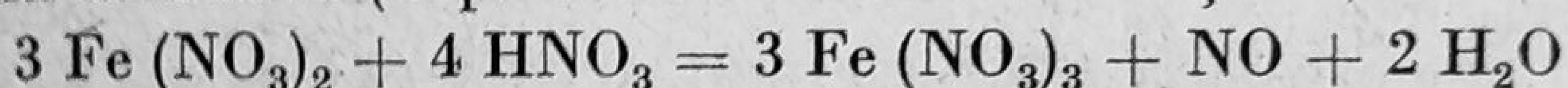
pentru fiecare trei molecule ale reducătorului — $Fe\,(NO_3)_2$ — trebue cheltuită o moleculă de oxidant HNO_3. Totuși, din compararea substanțelor din membrul din stânga cât și din cel din dreapta al reacției se observă, că în afară de aceasta, prin trecerea $Fe\,(NO_3)_2$ în $Fe(NO_3)_3$, pentru fiecare moleculă a reducătorului trebue cheltuită o moleculă HNO_3 pentru legarea suplimentară a fierului trivalent.

Astfel, consumul total de acid azotic va fi; 1 moleculă pentru oxidare și 3 molecule pentru legare, adică în total 4 molecule. Ecuația va lua înfățișarea următoare:



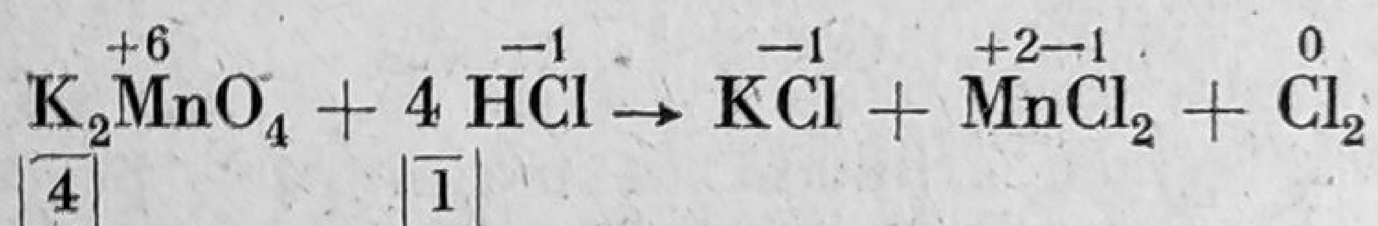
$$3\,Fe\,(NO_3)_2 + \underset{\text{pentru oxidare}}{HNO_3} + \underset{\text{pentru legare}}{3\,HNO_3} \rightarrow Fe\,(NO_3)_3 + NO$$

și în formă definitivă (după deducerea stadiilor V și VI)



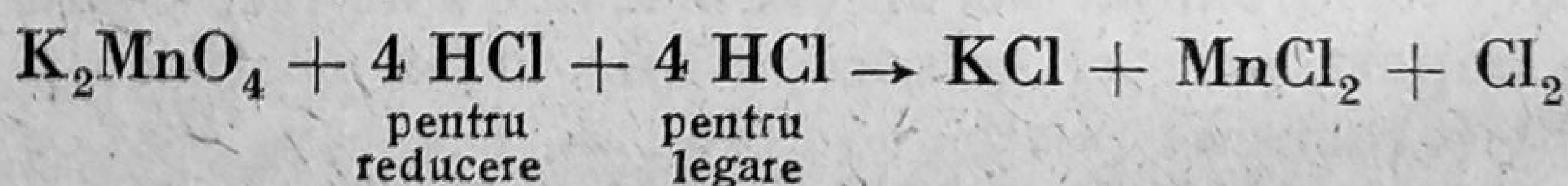
$$3\,Fe\,(NO_3)_2 + 4\,HNO_3 = 3\,Fe\,(NO_3)_3 + NO + 2\,H_2O$$

Un exemplu asemănător, de astădată pentru reducere, ne oferă următoarea reacție:



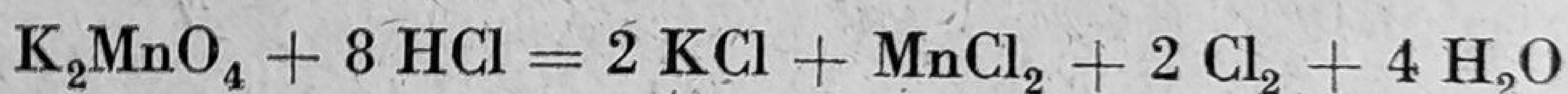
$$K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + 4\,H\overset{-1}{Cl} \rightarrow K\overset{-1}{Cl} + \overset{+2-1}{MnCl_2} + \overset{0}{Cl_2}$$

Aci găsim de asemenea că în afară de 4 molecule HCl, care acționează ca reducător, mai sunt necesare 4 molecule pentru legarea a 2 K· și Mn··. Astfel ecuația se va înfățișa în felul acesta:



$$K_2MnO_4 + \underset{\text{pentru reducere}}{4\,HCl} + \underset{\text{pentru legare}}{4\,HCl} \rightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2$$

și în mod definitiv:



$$K_2MnO_4 + 8\,HCl = 2\,KCl + MnCl_2 + 2\,Cl_2 + 4\,H_2O$$

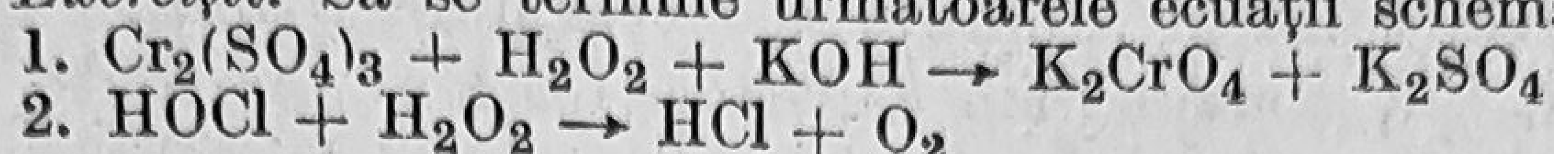
Exerciții. Să se termine următoarele ecuații schematice:
1. $CrO_3 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2$
2. $Cu_2O + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO$
3. $Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO$

C) Ambele elemente, și cel care cedează cât și cel care alipește electronii, se găsesc într'una și aceeași moleculă. Printre acestea se numără și cazul descompunerii substanțelor în compuși ai unuia și aceluiași element, concomitent cu o valență mai mare cât și mai mică. Pentru aflarea coeficienților de bază, asemenea procese se consideră ca mergând dela dreapta spre stânga.

Exerciții. Să se termine următoarele ecuații schematice:
1. $CuJ_2 \rightarrow CuJ + J_2$
2. $HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$
3. $HClO_3 \rightarrow ClO_2 + HClO_4$

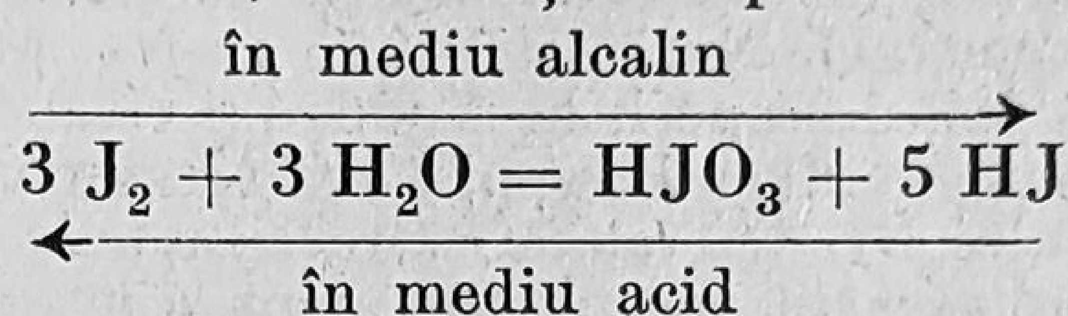
D) Oxidantul (sau reducătorul) este un compus peroxidic. Deoarece toți compușii de acest gen sunt derivați ai apei oxigenate, ei se comportă analog cu ultima. Insăși H_2O_2, prin descompunerea sa oxidantă, eliberează un atom de oxigen și, ca urmare, molecula sa, în calitate de oxidant, poate alipi doi electroni. La fel și în descompunerea cu reducere, H_2O_2 eliberează doi atomi de hidrogen, ceea ce corespunde posibilității de a ceda doi electroni.

Exerciții. Să se termine următoarele ecuații schematice :



1. $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4$
2. $HOCl + H_2O_2 \rightarrow HCl + O_2$

Ca încheiere trebue să ne oprim pe scurt asupra dependenței proceselor oxi-reducătoare de reacțiile mediului în care au loc. De cele mai multe ori, un oxidant sau reducător oarecare funcționează ca atare numai într'un mediu anumit (acid sau bazic). Procesul însuși decurge mai mult sau mai puțin energic, după gradul acidității (sau alcalinității) acestuia. Uneori, influența schimbării mediului poate fi destul de însemnată, pentru a determina însăși schimbarea direcției procesului. De ex., în reacția după schema :

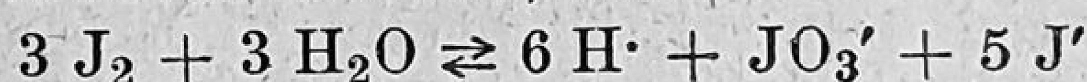


$$3\,J_2 + 3\,H_2O \underset{\text{în mediu acid}}{\overset{\text{în mediu alcalin}}{\rightleftharpoons}} HJO_3 + 5\,HJ$$

în mediu alcalin are loc spre dreapta, iar în mediu acid spre stânga.

In practică, pentru crearea unui mediu acid, în soluție, se recurge cel mai des la acidul sulfuric (HCl și HNO_3 fiind mai rar întrebuințați, deoarece primul este capabil să se oxideze, iar cel de al doilea este el însuși un oxidant și de aceea, în ambele cazuri, pot avea loc uneori reacții auxiliare diferite, complicând procesul de bază). Pentru crearea unui mediu alcalin, ne servim de obicei de NaOH sau KOH.

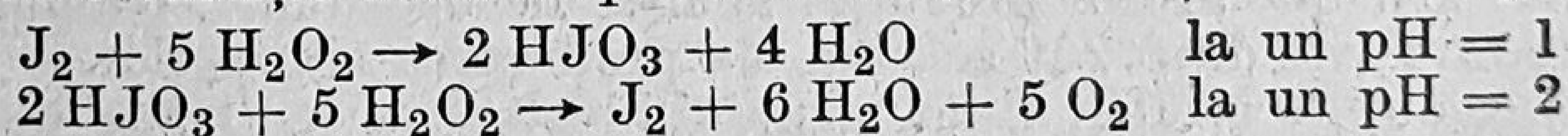
3. Deoarece substanțele din membrul din stânga al ecuației de mai sus aproape că nu sunt disociate, iar cele din membrul din dreapta sunt dimpotrivă puternic disociate, toată reacția se prezintă în formă ionică, astfel :



$$3\,J_2 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 6\,H^{\cdot} + JO_3' + 5\,J'$$

De aci, reiese clar că mediul acid trebue să favorizeze deplasarea echilibrului tocmai spre stânga (datorită măririi concentrației ionilor $H^{\cdot}$), iar cel alcalin spre dreapta (datorită legării ionilor $H^{\cdot}$ de către ionii OH' ai mediului).

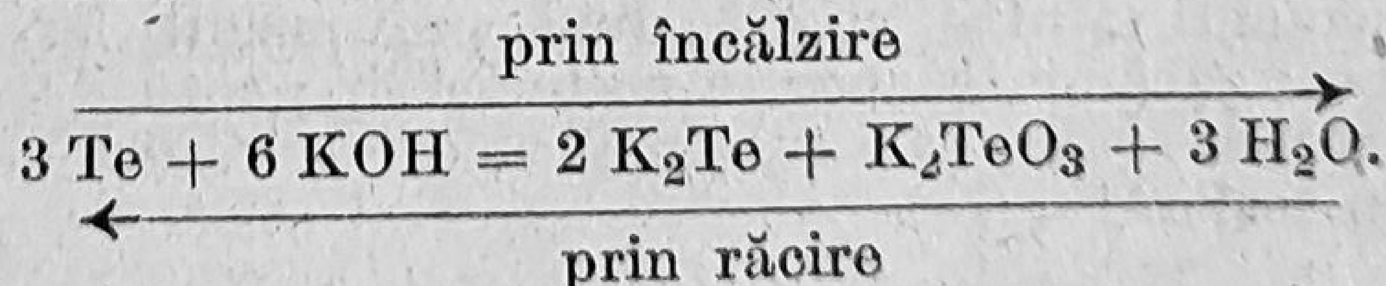
4. E interesant exemplul transformării totale a funcției oxi-reducătoare a compusului, care la o variație slabă de pH în mediu, dă reacțiile de mai jos :



$$J_2 + 5\,H_2O_2 \rightarrow 2\,HJO_3 + 4\,H_2O \qquad \text{la un pH} = 1$$
$$2\,HJO_3 + 5\,H_2O_2 \rightarrow J_2 + 6\,H_2O + 5\,O_2 \qquad \text{la un pH} = 2$$

In primul din aceste două procese, H_2O_2 apare ca *oxidant*, iar în cel de al doilea ca *reducător*.

5. Schimbarea *temperaturii* influențează doar *rapiditatea* decurgerii reacției oxi-reducătoare în soluție, dar nu schimbă *sensul* ei. O excepție interesantă dela această regulă o constitue reacția telurului cu un alcali :



$$3\,Te + 6\,KOH \underset{\text{prin răcire}}{\overset{\text{prin încălzire}}{\rightleftharpoons}} 2\,K_2Te + K_2TeO_3 + 3\,H_2O.$$

După cum se vede, prin încălzire reacția merge dela stânga spre dreapta, iar prin răcire, dela dreapta spre stânga.

§ 6. **Subgrupa manganului**. Dintre membrii acestei subgrupe, cel din mijloc, elementul Nr. 43, nu a fost deocamdată găsit în scoarţa pământului. Manganul este cunoscut de multă vreme şi are o mare importanţă tehnică. Reniul a fost descoperit relativ recent, dar proprietăţile sale sunt bine cunoscute. Acest element, precum şi compuşii săi nu au deocamdată o largă întrebuinţare practică.

Manganul aparţine elementelor foarte răspândite în natură, alcătuind circa 0,03% din numărul total al atomilor scoarţei pământului. Foarte multe roce, împrăştiate peste tot, conţin mici cantităţi de Mn. Cu toate acestea, se întâlnesc şi aglomerări de compuşi oxigenaţi de Mn, în special sub forma minereului numit *piroluzită* ($MnO_2 \cdot xH_2O$).

Conţinutul scoarţei pământului în reniu este foarte mic ($9 \cdot 10^{-9}$%). Acest element nu numai că e puţin răspândit, dar e şi foarte divizat: chiar minereurile mai bogate în reniu (molibdenitele norvegiene) îl conţin în cantităţi care nu întrec $2 \cdot 10^{-5}$% în greutate.

1. Piroluzita este cunoscută încă din antichitatea îndepărtată. Scheele a fost primul care a recunoscut (în 1774), manganul ca element chimic independent. Gahn l-a izolat în stare liberă în acelaşi an. Elementele Nr. 43 şi Nr. 75 au fost prevăzute de Mendeleev încă în 1870. Dintre ele, reniul a fost descoperit de Noddac şi colaboratorii săi în 1924, cu ajutorul analizei cu raze X a minereurilor. Presupunerea acestor învăţaţi cu privire la descoperirea iminentă a elementului Nr. 43, tot de către ei, nu s'a adeverit însă.

2. Manganul este un element foarte interesant din punct de vedere biochimic. Analize precise arată că Mn este cuprins în organismele tuturor plantelor şi animalelor într'o proporţie care nu întrece de obicei miimi la sută, care în unele cazuri creşte însă simţitor. De exemplu, organismul furnicilor roşii conţine până la 0,05%, iar unele bacterii până la câteva procente de Mn. Experienţele făcute cu şoareci au dovedit că manganul este o parte constituantă absolut necesară hranei lor. In corpul omenesc cea mai mare parte de Mn (până la 0,0004%) se găseşte în inimă, ficat şi în glande; de aceea, în cazurile de anemie cantitatea de Mn în ficat scade. Influenţa Mn asupra activităţii vitale este (după cum se vede), foarte variată, influenţând mai ales creşterea, formarea sângelui şi funcţia glandelor sexuale.

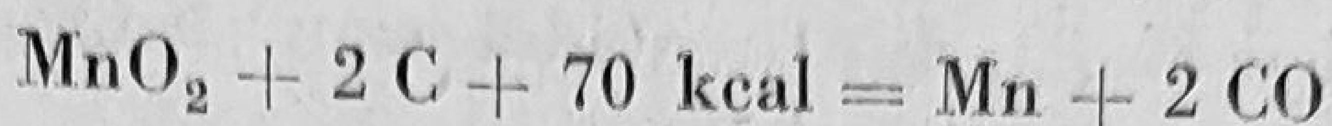
3. In cantităţi cu mult mai mari decât cele normale, compuşii manganici (în special compuşii manganului bivalent), acţionează ca otrăvuri tipice, provocând intoxicaţii cronice, care pot fi provocate prin aspirarea prafului conţinând astfel de combinaţii şi care intoxicaţii nu se descoperă decât tocmai 3 luni după începerea lucrului (pentru producţii de Mn), dacă nu s'au luat precauţii contra unor astfel de otrăviri. Ele se manifestă prin deranjamente ale sistemului nervos şi printr'o desvoltare foarte lentă a maladiei. In cazuri grave, moartea poate surveni după ani grei de boală extenuantă.

4. Fiind foarte fărâmiţat în rocele eruptive, manganul este absorbit de apă, şi sub formă de combinaţii solubile este dus de ape şi râuri spre oceane în cantităţi de zeci de mii de tone anual. Cu toate acestea conţinutul de Mn în apa de mare este foarte mic (10^{-7} ...10^{-6} %), pe când în nămolul din fundurile adânci ale oceanului el ajunge până la 0,3%. Acest fapt e determinat, după cât se pare, de producerea sub acţiunea oxigenului atmosferic, a oxidării produşilor solubili ai manganului bivalent, care-l transformă în hidroxidul $Mn(OH)_4$ practic insolubil în apă, din care cauză se şi depune la fund.

5. Anual (fără U.R.S.S.), se extrag aproximativ 3 milioane de tone de minereu de mangan. Cele mai importante zăcăminte se găsesc în U.R.S.S., India, Africa şi Brazilia. Cele mai bogate sunt zăcămintele din U.R.S.S.-Ciaturse (Caucaz) şi Nicopol (U.R.S.S.). După compoziţia minereului ($MnO_2 \cdot xH_2O$), după provenienţa lor marină şi caracterul sedimentării lor, ambele zăcăminte aparţin aceluiaşi tip; totuşi cel din Ciaturse e ceva mai bogat în rezerve şi minereurile sale sunt mai valoroase, fiind mai bogate în mangan şi conţinând mai puţin fosfor.

Cam 90% din tot manganul extras este utilizat în industria metalurgică pentru fabricarea diferitelor aliaje de oţel. De aceea din minereu se prepară un

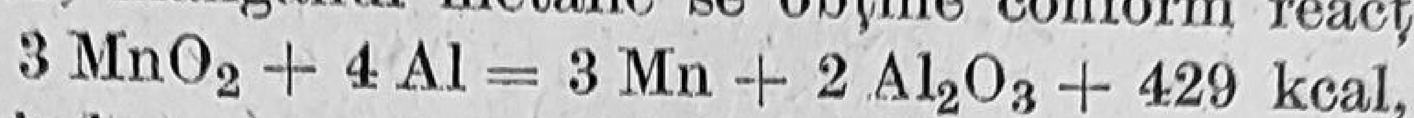
aliaj cu fier și carbon cu un conținut procentual ridicat de Mn, așa numitul *feromangan* (60···90 % Mn), care la rândul său servește ca materie primă pentru obținerea celorlalte aliaje ale manganului. Topirea feromanganului din amestecul de minereuri de mangan și fier se face în cuptoare electrice, în care Mn se reduce cu C după reacția :



$$MnO_2 + 2\,C + 70\ kcal = Mn + 2\,CO$$

6. Aliajele manganului cu fierul sunt extrem de dure. Cel mai important este *oțelul-mangan* (83...87% Fe, 12...15% Mn, 1...2% C), întrebuințat în mari cantități la turnarea pieselor de mașini, trebuind să reziste puternic la lovire și uzare. Astfel se fabrică dintr'însul piesele mobile din mașinile de măcinat piatră, ale morilor cu bile, etc. Cea mai mare cantitate de oțel manganos merge la fabricarea șinelor de cale ferată. Și alte aliaje de mangan sunt deosebit de des întrebuințate în tehnică : *fonta-oglindă* (15...20% Mn) și *bronzul-mangan* (95% Cu și 5% Mn), obținute direct în cuptoarele înalte, posedă o tenacitate mecanică deosebită.

7. In laborator, manganul metalic se obține conform reacției :



$$3\,MnO_2 + 4\,Al = 3\,Mn + 2\,Al_2O_3 + 429\ kcal,$$

care începe prin aprinderea amestecului inițial de substanțe sub formă de praf cu o panglică de magneziu. Manganul metalic obținut poate fi purificat prin distilare în cuptorul electric sub presiune scăzută. Sunt cunoscute patru modificări alotropice cu punctele de trecere 730°, 1100° și 1140°.

Pentru obținerea reniului metalic se recurge de obicei la încălzirea oxizilor săi sau a altor combinații într'un curent de hidrogen. Producția anuală mondială de reniu și compuși ai reniului se reduce deocamdată la abia 100...200 kg.

Manganul se prezintă sub formă de pulberi cenușii ca și reniul, iar în stare compactă ambele sunt metale albe care seamănă după aspect cu fierul (Mn) și cu platina (Re). Manganul este destul de dur și foarte sfărâmicios. Greutatea sa specifică este 7,4, punctul de topire 1250° și punctul de fierbere 2150°. Reniul se caracterizează prin greutatea sa specifică de 20,9, temperatura de topire 3170° și cea de fierbere aprox. 5900°. El este prin urmare unul dintre metalele cele mai greu fuzibile și cele mai puțin volatile.

8. Proprietățile mecanice ale reniului depind mult de modul de separare și de prelucrarea sa prealabilă. Conductibilitatea sa electrică de 4,5 este de două ori mai mare decât cea a mercurului, fiind aproximativ de două ori mai mică decât aceea a wolframului. Reniul prezintă un mare interes pentru industria electrotehnică, deoarece este un material minunat pentru filamentele lămpilor electrice, mai tenace și mai durabile decât cele de wolfram. Totodată el este un foarte bun catalizator pentru multe reacții organice. Ca aliaj, împreună cu platina, servește la fabricarea termoelementelor. Formând ușor aliaje cu un număr de alte metale, reniul nu reacționează în schimb cu mercurul, chiar la temperaturi înalte.

In aer manganul metalic compact se acoperă cu o pojghiță foarte subțire de oxid, ceea ce îl apără de oxidări ulterioare, chiar la încălzire. Dimpotrivă, măcinat mărunt, manganul se oxidează destul de ușor. Reacția sa cu halogenii are loc foarte energic, ducând la formarea de săruri : $MnHal_2$. Prin încălzire, manganul se combină de asemenea direct cu alți metaloizi tipici ca sulful, azotul, fosforul, cărbunele, siliciul și borul. Cu hidrogenul, manganul nu reacționează.

Activitatea chimică a reniului este ceva mai redusă. Prin încălzire, reacționează mai mult sau mai puțin energic cu oxigenul, sulful și halogenii. Cu azotul nu se combină direct. Hidrogenul este absorbit destul de puternic de

către pulberea de reniu metalic, fără să se formeze vreo combinație chimică prin aceasta. In seria lui Volta, manganul se află între Mg și Zn. Din cauza aceasta, pulberea sa descompune prin încălzire apa. Cu acizii diluați, manganul reacționează foarte energic, eliminând hidrogenul și formând săruri cu cationii Mn··. Reniul se situează în seria lui Volta puțin mai la dreapta cuprului și nu reacționează cu HCl și H_2SO_4 diluat. Acidul azotic îl disolvă ușor, oxidându-l până la $HReO_4$.

Manganul este foarte interesant din punct de vedere chimic, deoarece formează combinații în care valența sa variază, așa că în cazul unuia și aceluiași element poate fi observată influența schimbării valenței asupra proprietăților sale.

In ceea ce privește manganul, au fost bine studiați compușii lui, care corespund următorilor oxizi:

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_3)	Mn_2O_7
suboxidul de mangan	oxidul de mangan	bioxidul de mangan	anhidrida manganică	anhidrida permanganică

Deoarece creșterea valenței pozitive a atomului este legată de mărirea sarcinii sale și de micșorarea razei, ne putem aștepta (conf. fig. 116) ca disocierea compușilor de mangan de tipul MeOH să aibă loc în cazul diferitelor oxidări ale manganului. După cum arată schema de mai jos, acest lucru se și întâmplă în realitate:

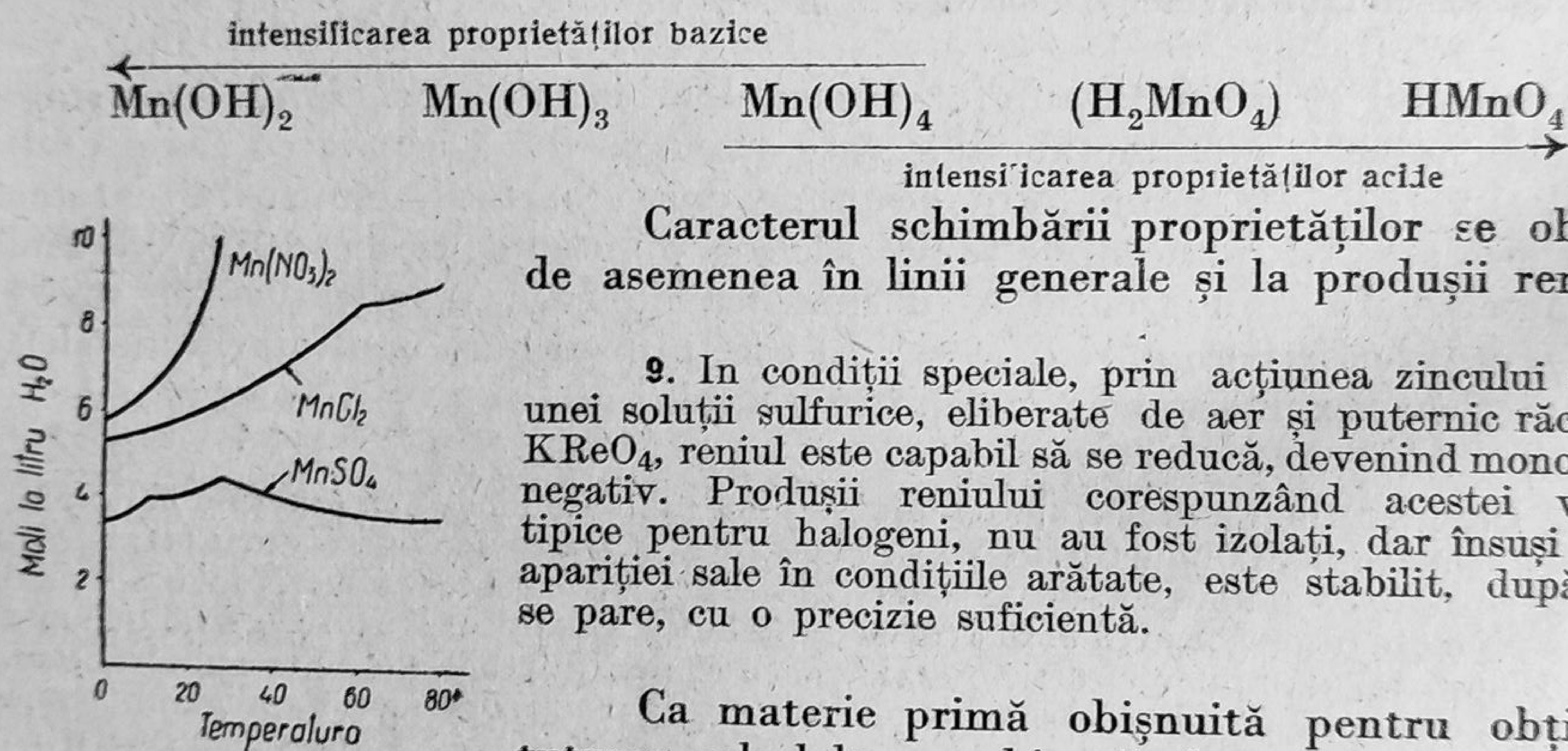
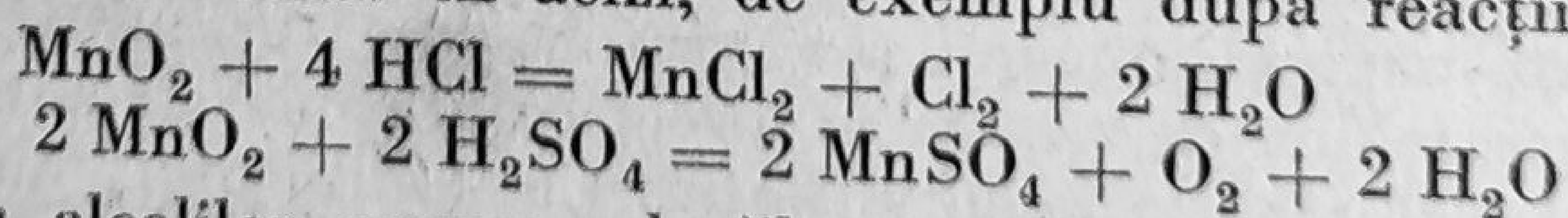


Fig. 147.—Solubilitatea sărurilor manganului.

Caracterul schimbării proprietăților se observă de asemenea în linii generale și la produșii reniului.

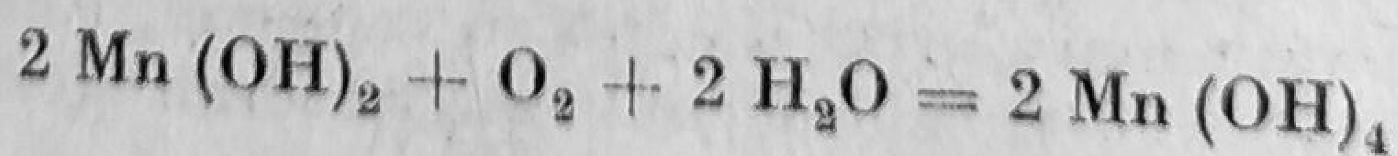
9. In condiții speciale, prin acțiunea zincului asupra unei soluții sulfurice, eliberate de aer și puternic răcite, de $KReO_4$, reniul este capabil să se reducă, devenind monovalent negativ. Produșii reniului corespunzând acestei valențe tipice pentru halogeni, nu au fost izolați, dar însuși faptul apariției sale în condițiile arătate, este stabilit, după cum se pare, cu o precizie suficientă.

Ca materie primă obișnuită pentru obținerea tuturor celorlalte combinații ale manganului servește piroluzita naturală. Prin încălzirea ei într'un curent de hidrogen (până la 300° aproximativ) poate fi separată o pulbere de suboxid de mangan (MnO) insolubil în apă, dar ușor solubil în acizi. Sărurile acestuia se formează tot prin disolvarea piroluzitei chiar în acizi, de exemplu după reacțiile:



$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + O_2 + 2\,H_2O$$

Prin acțiunea alcalilor asupra soluțiilor acestor săruri se precipită *hidroxidul de mangan* alb $[Mn(OH)_2]$, care devine brun în aer, ca urmare a oxidării, după schema:



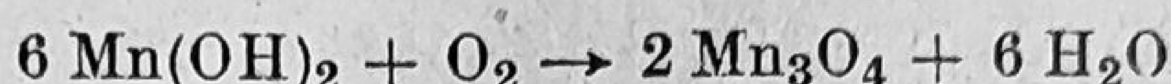
$$2\,Mn(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 2\,Mn(OH)_4$$

Practic insolubil, acest hidroxid este o bază care, prin reacție cu acizii, dă sărurile corespunzătoare ale manganului bivalent. Cea mai mare parte dintre ele sunt colorate în roșu deschis (culoarea ionului de $Mn^{\cdot\cdot}$) și sunt ușor solubile în apă (fig. 147). Sărurile manganului *bivalent* sunt produșii cei mai stabili ai acestui element în mediu *acid* și deocamdată nu au nicio aplicare practică. Starea bivalentă nu este deloc caracteristică reniului.

10. Căldurile de formare din elemente ale unor produși ai manganului bivalent sunt date mai jos (kcal/g-echivalent):

MnO	MnS	$MnCl_2$	$MnBr_2$	MnJ_2
48	24	56	46	25

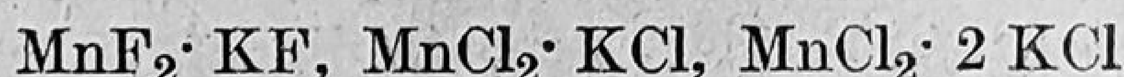
11. In soluții, sărurile manganului bivalent $Mn(OH)_2$ se precipită la un pH = 8,7. Sub acțiunea oxigenului din aer se oxidează abia 1/3 din el, deoarece procesul are loc după ecuația:



$$6\,Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2\,Mn_3O_4 + 6\,H_2O$$

12. In afară de procedeul prin încălzirea lui MnO_2 într'un curent de hidrogen, MnO se poate lesne obține prin calcinarea oxalatului MnC_2O_4. Prin recristalizarea MnO în KCl topit, el poate fi separat și în stare cristalină. In această stare, suboxidul de mangan este perfect stabil în aer, pe când pulberea sa, din contra, se oxidează destul de ușor până la MnO_2. Suboxidul de mangan pur se topește la 1785°. Reducerea sa cu hidrogen până la metal are loc abia la temperaturi foarte înalte.

13. Sărurile *halogenate* ale manganului bivalent ($MnHal_2$) în stare anhidră, formează cristale de coloare roză, ușor solubile în apă (cu excepția MnF_2). Cea mai importantă este *clorura de mangan*, care se separă din soluții de obicei sub forma de cristale hidratate de compoziție $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$. Prin cristalizarea halogenurilor de mangan, împreună cu sărurile corespunzătoare ale altor metale, pot fi obținute așa numitele săruri duble, de exemplu cu compoziția:



$$MnF_2 \cdot KF,\ MnCl_2 \cdot KCl,\ MnCl_2 \cdot 2\,KCl$$

14. *Azotatul de mangan* se separă la temperaturi sub 25° sub formă de cristal hidratat cu compoziția $Mn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, iar peste 25°, $Mn(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$. E ușor solubil în apă. Descompunerea prin calcinare a $Mn(NO_3)_2$ după schema: $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2\,NO_2$ folosește pentru obținerea ușoară a bioxidului de mangan chimic pur.

15. *Sulfatul de mangan* se obține tehnic prin tratarea MnO_2 cu acid sulfuric concentrat și fierbinte. In comerț el se prezintă de obiceiu sub forma unor cristale hidratate roz, solubile, de compoziție $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ sau $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Punctul de trecere a unuia dintre aceste cristale hidratate în celălalt se găsește în jurul temperaturii de + 20°. In stare anhidră $MnSO_4$ este aproape incolor și la fel ca $MnCl_2$ are întrebuințări în industria coloranților, în agricultură (ca stimulent la desvoltarea semințelor) și în fotografie.

16. Dintre sărurile greu solubile ale $Mn^{\cdot\cdot}$ trebue amintit $MnCO_3$ și MnS. Carbonatul de mangan se întâlnește în natură sub formă de spat de mangan și în stare absolut pură se prezintă ca o pulbere albă, fiind utilizat la prepararea vopselelor cu ulei (alb de mangan). La o încălzire de peste 100° se descompune sensibil în MnO și CO_2. In apă $MnCO_3$ este practic insolubil, iar în acizi este ușor solubil.

Pentru analiza calitativă a aliajelor de Mn prezintă importanță *sulfura* de mangan hidratată ($MnS \cdot xH_2O$), care are aspectul unui precipitat amorf de coloarea pielei și care se formează prin acțiunea sulfurii de amoniu asupra unei sări de Mn, după reacția:



$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS + 2\,NH_4Cl$$

Acest precipitat stând un timp îndelungat în absența aerului (ori prin fărâmițarea în mojar), trece în MnS anhidru verde. In aer se va oxida treptat, după schema:



$$MnS + O_2 + 2\,H_2O = Mn(OH)_4 + S$$

17. Ca derivat al manganului bivalent poate fi considerată și *azotura* sa cu compoziția Mn_3N_2, care se obține prin încălzirea până la 800° a Mn într'un curent de amoniac.

Oxidul de mangan **negru (Mn_2O_3) poate fi obținut prin încălzirea piroluzitei în aer, până la 800°.** ***Hidroxidul*** **corespunzător, negru-brun $Mn(OH)_3$,**

este aproape insolubil în apă, fiind o *bază foarte slabă*. **Sărurile sale sunt foarte nestabile și în practică nu le întâlnim. Acest lucru se referă și la puținii compuși cunoscuți, deocamdată, ai reniului trivalent.**

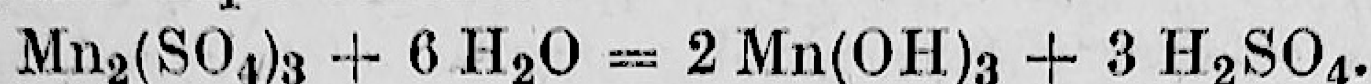
18. *Fluorura* manganului trivalent, de coloarea vinului roșu, se poate obține în stare anhidră, prin acțiunea fluorului asupra MnF_2 la 250°. Prin încălzire mai puternică se descompune în fluor și MnF_2. In soluții apoase de MnF_3 se produce un echilibru după schema:



$$2\,MnF_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows Mn_2O_3 + 6\,HF$$

Adăugând în soluție un exces de HF, echilibrul se va deplasa spre stânga și trifluorura de mangan va putea fi separată ca un cristal hidratat roșu-rubiniu, de compoziție $MnF_3 \cdot 2\,H_2O$. In prezența sărurilor de fluor ale potasiului, sodiului și altor câteva metale, se obțin săruri duble, de coloare roșu-închisă, de compoziție $MnF_3 \cdot 2\,KF$. Manganul *triclorat* analog MnF_3 nici nu poate fi izolat decât numai sub forma unor asemenea compuși dubli ($MnCl_3 \cdot 2\,KCl$).

19. Prin disolvarea Mn_2O_3 în H_2SO_4 concentrat, rece, apare un precipitat de coloare roșie $Mn_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 \cdot H_2O$. Compusul $Mn_2(SO_4)_3$, care intră în această compoziție, poate exista numai în prezența unui exces de acid sulfuric, așa că prin diluarea soluției cu apă el se descompune după schema:



$$Mn_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O = 2\,Mn(OH)_3 + 3\,H_2SO_4.$$

Prezența simultană în soluții a sulfaților altor metale dă naștere unor compuși dubli: $Mn_2(SO_4)_3$ și primii. Ca exemplu avem cristale roșu-grenat de compoziție $Cs_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$. In afară de aceste săruri ale manganului trivalent, mai sunt cunoscuți unii produși ai săi cu acidul fosforic și cu unii acizi organici.

20. Dintre produșii reniului trivalent se cunosc deocamdată numai $ReCl_3$, $ReBr_3$, $Re_2O_3 \cdot xH_2O$ și unele săruri duble (exemplu: $ReCl_3 \cdot 2\,KCl$ și $ReCl_3 \cdot 3\,KCl$). Prin încălzirea $ReCl_5$ într'un curent de azot și purificarea prin distilare sub vacuum se poate obține triclorura de reniu, care se prezintă sub forma de cristale strălucitoare roșii bătând în negru, solubile în apă, care devine astfel roșu închisă. Aceasta din urmă nu precipită cu $AgNO_3$, ceea ce demonstrează absența totală a disocierii electrolitice a $ReCl_3$. Stabilirea greutății sale moleculare (în acid acetic) duce la formula Re_2Cl_6.

Față de oxidanți, în mediu puternic acid, $ReCl_3$ este foarte stabil, din contra, în mediu alcalin, se oxidează extrem de repede până la $HReO_4$, chiar cu oxigenul din aer. Incălzirea până la 300°, într'un curent de hidrogen, îl reduce până la metal, cu care prilej nu se formează clorurile inferioare ale reniului. Foarte asemănător cu $ReCl_3$ în privința proprietăților, este $ReBr_3$, verde negricios, care se obține pe baza combinării directe a elementelor la 500°.

Neutralizând soluția acidă rece de $ReCl_3$ cu o bază, în absența totală a oxigenului din aer și a altor oxidanți, se reușește a se izola un precipitat negru, care este un hidroxid al reniului trivalent, $Re_2O_3 \cdot x\,H_2O$. Acesta e solubil în HCl concentrat și fierbinte (sau HBr), oxidându-se ușor în aer până la $HReO_4$. In stare anhidră, sesquioxidul de reniu (Re_2O_3) nu a fost obținut până acum.

Pe când MnO_2 este combinația cea mai stabilă în condițiile obișnuite dintre toți compușii oxigenați ai manganului, ReO_2 poate fi obținut de abia plecând dela oxidul superior al reniului (încălzind R_2O_7 cu Re metalic în tub închis, până la 600°), iar prin încălzire în aer sau sub acțiunea oxidanților se transformă iarăși în Re_2O_7. *Ambii oxizi* se prezintă ca o substanță neagră insolubilă în apă și la fel de insolubili sunt și hidroxizii corespunzători, de culoare brun-închisă, E $(OH)_4$, caracterizându-se din punct de vedere chimic prin proprietăți *amfotere*. Atât funcția acidă cât și cea bazică a ambilor hidroxizi se manifestă totuși extrem de slab și ei nu au vreo importanță în practică.

21. *Bioxidul de mangan* are, din contră, aplicațiuni destul de variate în tehnică. La temperatură înaltă, el cedează o parte din oxigen și trece în Mn_2O_3. Pe aceasta se bazează

întrebuinţarea sa în industria sticlei pentru oxidarea diferiţilor compuşi sulfuroşi şi derivaţi ai fierului, care dau sticlei o coloare închisă. El grăbeşte catalitic oxidarea uleiului de in la aer, determinând astfel uscarea sa; de aceea MnO_2 intră adeseori în compoziţia uleiurilor de in fierte, cu care se prepară vopselele de ulei. Tot pe funcţia catalitică a MnO_2 se bizue întrebuinţarea sa la măştile de gaz contra oxidului de carbon. Fiind un oxidant puternic în mediu acid, MnO_2 este des întrebuinţat în diverse operaţii chimice. De această însuşire e legată şi utilizarea sa în industria electrotehnică, pentru fabricarea unor tipuri de elemente chimice (Leclanché şi uscate), în care rolul bioxidului de mangan constă în oxidarea hidrogenului degajat prin activitatea elementului. Cantităţi importante de MnO_2 sunt uneori prescrise pe cale internă la tratamentul sclerozei.

22. Sărurile corespunzând funcţiei *acide* a „hidroxidului de mangan", poartă denumirea de *manganiţi*. Separarea lor în stare cât de puţin pură, este foarte dificilă, deoarece atât prin sinteză pe cale uscată (calcinarea oxizilor metalici cu MnO_2), cât şi prin precipitare din soluţii, se obţine un amestec de substanţe de compoziţie deosebită. Din acidul manganos (şi hidroxidul de mangan ca bază), s'a produs minereul roşu închis, hausmanita, deseori întâlnit în natură : $2\,Mn(OH)_2 + H_4MnO_4 = Mn_3O_4 + 4\,H_2O$. Astfel, hausmanita ($Mn_3O_4$) este din punct de vedere chimic manganit de mangan. Punctul său de topire este de 1560°. In laborator e lesne de obţinut prin oxidarea $Mn(OH)_2$ proaspăt precipitat, cu un curent de aer şi la temperatura fierberii lichidului (în care s'a produs precipitarea). El se obţine de asemenea prin calcinarea MnO_2 până la 1000°.

23. Dintre sărurile care corespund funcţiei *bazice* $Mn(OH)_4$ în stare liberă, ne este cunoscut numai $Mn(SO_4)_2$ negru. Soluţia sa de coloare brună închisă, în acid sulfuric concentrat, se descompune prin diluare cu apă şi cu precipitare de $Mn(OH)_4$. Tetraclorura de mangan ($MnCl_4$) se formează ca produs intermediar foarte nestabil, în reacţia acidului clorhidric asupra MnO_2. Ultima reacţie (folosită pentru obţinerea clorului în laborator), decurge în două stadii :

1. $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O$ (reacţie de neutralizare)
2. $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$ (reacţie de oxidare—reducere)

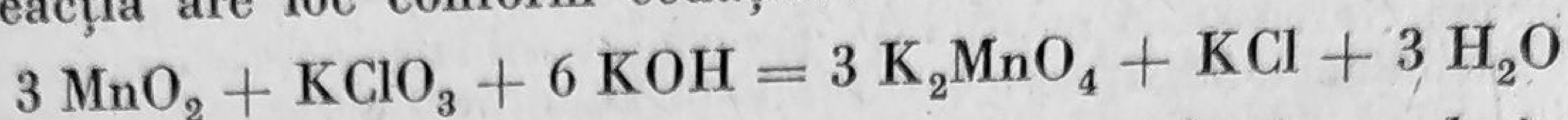
24. Deşi funcţia acidă este şi mai puţin caracteristică pentru $Re(OH)_4$ decât pentru $Mn(OH)_4$, totuşi putem obţine prin topirea de ReO_2 cu alcali *reniţii* de Na şi K insolubili în apă, cu formula generală M_2ReO_3. Dintre sărurile simple, care corespund funcţiei bazice $Re(OH)_4$, se cunoaşte numai ReF_4 verde închis (temp. de topire 125°) şi ReS_2 negru. Fluorura reniului tetravalent poate fi obţinută prin încălzire, pe calea reducerii ReF_6 cu hidrogen, iar ReS_2 prin încălzirea unui amestec pulverizat de reniu metalic şi sulf. In timp ce ReS_2 este insolubilă în apă, ReF_4 este descompusă de ea, separându-se într'un precipitat de $Re(OH)_4$.

25. Sărurile relativ stabile ale Re şi Mn ca tetravalenţi sunt produsele cristalizării lor împreună cu sărurile corespunzătoare ale altor metale. Sub acest aspect de compuşi dubli au fost obţinuţi în afară de $MnCl_4$ şi ReF_4 şi MnF_4, $ReCl_4$, $ReBr_4$ şi ReJ_4. Tipul lor general pentru mangan şi reniu este $EHal_4 \cdot 2\,MeHal$, unde E = Mn sau Re, Me = un metal monovalent oarecare şi Hal = halogen.

26. Derivaţii elementelor *pentavalente* ale acestei subgrupe cu reniu sunt bine studiaţi. $ReCl_5$, brun-negru, este un produs principal al reacţiei directe dintre reniu şi clor prin încălzire, putând fi uşor purificat prin distilare sub vacuum. Cu apa se descompune în produşii reniului tetra- şi heptavalent; dimpotrivă, în prezenţa HCl concentrat, se formează, după cât se pare, un amestec din ambele feluri. Se cunosc de asemenea combinaţii duble de compoziţie $ReOCl_3 \cdot 2\,MCl$ (unde M = K sau NH_4), care derivă din oxiclorura $ReOCl_3$; aceasta la rândul ei se formează prin descompunerea $ReCl_5$ cu ajutorul apei. Incălzirea $ReCl_5$ în amestec cu KCl produce o degajare parţială a clorului, formându-se astfel sarea dublă de coloare galben-verzuie $ReCl_4 \cdot 2\,KCl$.

Oxidul reniului pentavalent (Re_2O_5) nu este cunoscut. Totuşi încălzind la 600° un amestec de NaOH, ReO_2 şi $NaReO_4$, s'a obţinut *hiporenatul* de sodiu cu formula probabilă $Na_4Re_2O_7$. Această sare, colorată în albastru palid, este descompusă cu uşurinţă de apă în compuşi ai reniului tetra- şi heptavalent. Dintre produşii manganului pentavalent a fost preparată deocamdată sarea albastră $Na_3MnO_4 \cdot 10\,H_2O$, compoziţie mai mult sau mai puţin stabilă numai într'un mediu foarte alcalin şi la rece, în alte condiţii descompunându-se în MnO_2 şi Na_2MnO_4. După cum se vede din cele expuse, starea pentavalentă este relativ puţin caracteristică pentru mangan.

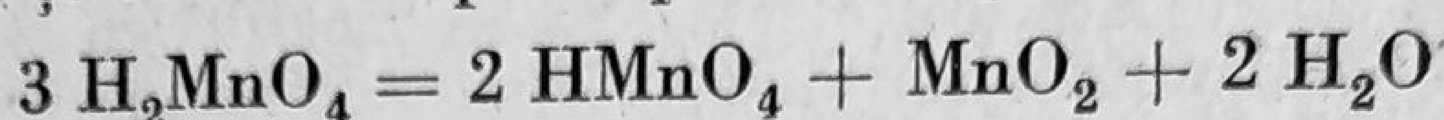
Prin topirea MnO_2 cu un alcali, în prezența unui oxidant, se formează *sarea corespunzătoare acidului manganic* (H_2MnO_4), în care manganul este hexavalent. Reacția are loc conform ecuației :



$$3\ MnO_2 + KClO_3 + 6\ KOH = 3\ K_2MnO_4 + KCl + 3\ H_2O$$

Sărurile H_2MnO_4, *manganații*, sunt colorate, de regulă, în verde închis. Manganații de K și Na sunt ușor solubili în apă, iar manganatul de Ba este foarte greu solubil.

Prin acidularea soluțiilor de manganați, separându-se H_2MnO_4 liber, el este foarte nestabil și se descompune pe loc după schema :



$$3\ H_2MnO_4 = 2\ HMnO_4 + MnO_2 + 2\ H_2O$$

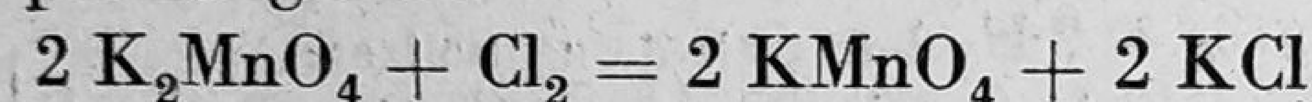
cu formare de MnO_4 și acid *permanganic* liber ($HMnO_4$). Și pentru manganați este caracteristică o astfel de descompunere spontană :



$$3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O = 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

ea decurge însă cu mult mai încet (în special în medii puternic alcaline).

Toți compușii manganului hexavalent sunt *oxidanți puternici* și se reduc ușor până la MnO_2 (în mediu alcalin) sau în sărurile corespunzătoare de $Mn^{\cdot\cdot}$ (în mediu acid). Pe de altă parte, prin acțiunea unor oxidanți foarte puternici (de exemplu clor liber), manganații pot fi oxidați până la sărurile corespunzătoare ale acidului permanganic :



$$2\ K_2MnO_4 + Cl_2 = 2\ KMnO_4 + 2\ KCl$$

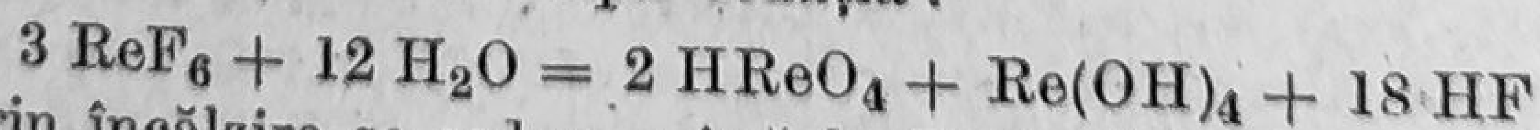
Această reacție e utilizată uneori pentru obținerea de $KMnO_4$. Această sare numită *permanganat* este din punct de vedere practic unul dintre compușii cei mai importanți ai manganului.

O compoziție analoagă cu manganații o au sărurile acidului renic (H_2ReO_4) și mai nestabile și de aceea în practică nu ne întâlnim cu ele.

27. Dintre *oxizii* de Mn și Re hexavalenți e cunoscut numai *trioxidul de reniu* (Re_2O_3), care ia naștere prin încălzirea unui amestec de Re_2O_7 cu reniu metalic. Se prezintă sub formă de pulbere roșie cristalină, cu luciu metalic, insolubilă în apă, H_2SO_4, HCl și soluții alcaline. Cu toate acestea, acidul azotic oxidează ușor Re_2O_3 până la $HReO_4$.

Formarea renaților prin topirea Re sau ReO_2 cu alcali, în prezența oxidanților, are loc abia ca stadiu intermediar al oxidării, produsul final fiind aliajul roșu, conținând sarea corespunzătoare a așa zisului *acid mezorenic*, H_3ReO_5. Cu apa renații de K și Na se descompun imediat în $Re(OH)_4$ și sarea corespunzătoare $HReO_4$. Ceva mai dificil decurge procesul în cazul $BaReO_4$, care este mai greu solubil în apă. Renații se oxidează complet până la săruri de $HReO_4$ în soluții, chiar sub acțiunea oxigenului din aer. In legătură cu acest fapt, renaților nu le sunt caracteristice proprietățile oxidante (ca la manganați), ci mai curând cele reducătoare.

28. In afară de ReO_3 și renați se mai cunoaște un număr de combinații pentru reniul hexavalent; ReF_6 (punct de topire + 26°, temperatura de fierbere 48°), galben deschis, se formează prin reacția directă a elementelor însoțită de o degajare relativ importantă de căldură (275 kcal/mol-g). Se prezintă ca o substanță foarte activă și care atacă sticla. Cu apa ReF_6 reacționează după ecuația :



$$3\ ReF_6 + 12\ H_2O = 2\ HReO_4 + Re(OH)_4 + 18\ HF$$

Cu hidrogenul prin încălzire se reduce până la ReF_4 și apoi până la metal.

Prin acțiunea ReF_6 asupra cuarțului, se obțin oxifluoruri incolore, $ReOF_4$ (punctul de topire 40°, temp. de fierbere 63°) și ReO_2F_2 (temp. de topire 156°). De asemenea sunt cunoscute oxihalogenurile : $ReOCl_4$, roșu-cafeniu (pct. de topire 29°, pct. de fierbere 223°) și ReO_2Br_2 de culoare albastră (descompunându-se la 70°).

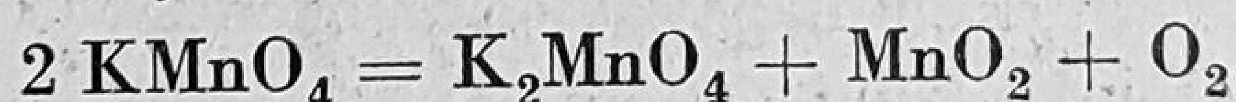
Oxizii corespunzători elementelor *heptavalente* E_2O_7 (E = element) se deosebesc foarte mult unul de celălalt după stabilitatea lor. *Anhidrida perrenică* (Re_2O_7), galbenă, este oxidul cel mai caracteristic al reniului, putând fi ușor obținut prin încălzirea unei pulberi de reniu metalic într'o atmosferă de oxigen. Formarea sa are loc cu o mare degajare de căldură (295 kcal). La 297^0 anhidrida perrenică se topeşte și la 363^0, fierbe fără a se descompune. Acest lucru se poate observa începând dela aprox. 600^0.

Anhidrida permanganică (Mn_2O_7) se separă sub forma unui lichid negru-verzui prin acțiunea acidului sulfuric 90$^0/_0$ rece asupra lui $KMnO_4$ fărâmițat. Peste temperatura de 50^0 se descompune cu explozie în MnO_2 și oxigen (conținând și un procent însemnat de ozon). Contrar Re_2O_7, anhidrida permanganică posedă proprietăți oxidante extrem de puternice. Astfel, eterul, alcoolul și alte numeroase substanțe organice se aprind în contact cu ea.

Prin reacția anhidridei E_2O_7 cu apa se formează respectiv acidul perrenic în soluție incoloră ($HReO_4$) sau acidul *permanganic* în soluție violetă-roșcat. Primul poate fi adus până în starea anhidră, obținându-se la 160^0, în reziduu Re_2O_7. Al doilea suportă o concentrare numai până la 20$^0/_0$ $HMnO_4$. Peste acest procent începe descompunerea, cu formare de MnO_2 și eliminare de oxigen. Acidul permanganic este foarte puternic și disociat în același grad ca HCl, HNO_3, etc. Acidul perrenic este ceva mai slab disociat, iar cu vaporii de apă este în mod remarcabil volatil.

Sărurile acidului permanganic (*permanganați*) sunt colorate, cum e și logic, în coloarea roșie-violacee a ionului de MnO_4', iar sărurile de ReO_4 sunt incolore, cum e și ionul însuși de ReO'_4. Ambilor acizi (ca și la acidul percloric, care li se aseamănă prin structură) le este foarte caracteristică formarea de săruri greu solubile cu cationii $Rb^\cdot$ și $Cs^\cdot$. Relativ greu solubile sunt sărurile lor de potasiu, pe când sărurile sodiului și ale metalelor bivalente sunt ușor solubile în apă.

La încălzire, perrenații sunt foarte stabili. De exemplu, $KReO_4$ se topește la 518^0 și distilă la 1370^0 fără a se descompune. Dimpotrivă, $KMnO_4$ se descompune peste 200^0 după reacția :



$$2\,KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

care se poate întrebuința cu ușurință pentru obținerea oxigenului în laborator.

Insușirile oxidante sunt puternic manifestate la acidul permanganic și la sărurile sale ; acest lucru nu este caracteristic însă pentru acidul perrenic și renați, iar trecerea lor în compuși de valență inferioară a reniului are loc numai prin acțiunea unor reducători puternici.

Dintre sărurile izolate ale $HMnO_4$ ne întâlnim destul de des cu aceea de potasiu $KMnO_4$, care se prezintă sub aspectul unor cristale violet-închise, relativ puțin solubile în apă (cca 6 : 100 în condiții obișnuite). In tehnică, permanganatul se obține, de regulă, prin electroliza unei soluții destul de concentrate de K_2MnO_4; la anod se formează $KMnO_4$ (după schema : $MnO_4'' - \ominus = MnO_4'$), iar la catod se elimină hidrogen.

Permanganatul are întrebuințări în medicină ; în special la arsuri se recomandă ca locul arsurii să fie imediat udat cu o soluție concentrată de $KMnO_4$; în acest mod pielea se usucă și nu se formează bășici. Cu $KMnO_4$ ne întâlnim ades în diferite lucrări și preparații chimice, deoarece e un *oxidant puternic*

atât în mediu alcalin, cât și mai ales în mediu acid. Caracterul reducerii permanganatului în mediu acid (până la $Mn^{\cdot\cdot}$) și în mediu alcalin (până la MnO_2) trebue avut mereu în vedere, dat fiind că în practica chimică avem de oxidat diferite substanțe cu ajutorul său.

29. Reducerea $KMnO_4$ în soluții decurge variat, depinzând de reacția mediului; aceasta se vede din mersul oxidării sulfitului de potasiu, arătat mai jos ca exemplu:

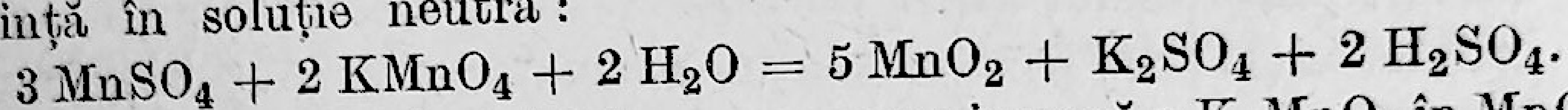
în mediu acid: $5\ K_2SO_3 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 6\ K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O$

în mediu neutru: $3\ K_2SO_3 + 2\ KMnO_4 + H_2O = 3\ K_2SO_4 + 2\ MnO_2 + 2\ KOH$

în mediu alcalin: $K_2SO_3 + 2\ KMnO_4 + 2\ KOH = K_2SO_4 + 2\ K_2MnO_4 + H_2O$.

După ultima ecuație, reacția are loc totuși numai la o mare concentrare a bazei (și în absența reducătorului). Deoarece procesele oxidante au loc de obicei în soluții diluate, produsul reducerii $KMnO_4$, atât în mediu alcalin cât și neutru, este de regulă MnO_2.

30. In afară de cele expuse mai sus, mai este extrem de caracteristică în chimia manganului reacția formării gradului mediu de oxidare, din cel inferior și superior, care are loc cu ușurință în soluție neutră:



$$3\ MnSO_4 + 2\ KMnO_4 + 2\ H_2O = 5\ MnO_2 + K_2SO_4 + 2\ H_2SO_4.$$

Acestei reacții i se datorează principial descompunerea inversă a K_2MnO_4 în MnO_2 și $KMnO_4$.

31. Se mai cunosc, în afară de perrenații normali, așa numiții *mezoperrenați*, care sunt compușii acidului perrenic mai bogați în apă H_3ReO_5 (sau $HReO_4 \cdot H_2O$), formă analoagă cu aceea a acidului periodic (§ 4, 24). In afară de mezoperrenații roșii de K și Na, a mai fost izolată și sarea corespunzătoare, $Ba_3(ReO_5)_2$. Aceasta poate fi obținută nu numai pe cale uscată, ci și prin tratarea soluției de $Ba(ReO_4)_2$ în vapori, cu un mare exces de $Ba(OH)_2$ în absența lui (CO_2). Toți mezoperrenații sunt ușor descompuși de apă, dând naștere la perrenați normali.

32. Alți produși ai manganului heptavalent, în afară de cei oxigenați pe care i-am amintit, nu sunt cunoscuți. La reniu, dimpotrivă, ei există: astfel prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții alcaline de perrenat și prin acidulare ulterioară, se poate obține un precipitat negru de sulfură superioară de reniu (Re_2S_7). Prin calcinare sub vacuum, o parte din sulf se desprinde și trece în ReS_2. Cu oxidanți trece ușor în Re_2O_7. Prin reacția anhidridei perrenice cu $ReCl_5$ se poate obține ReO_3Cl incolor, topindu-se la $+ 5^{\circ}$ și fierbând la 131°. Este de asemenea cunoscut un oxibromit de compoziție similară (ReO_3Br), cu temperatură de topire $+ 40^{\circ}$ și fierbând la $+ 163^{\circ}$. Ambii oxizi halogenați se descompun ușor cu apa, după ecuația:



$$ReO_3Hal + H_2O = HReO_4 + HHal.$$

Acum, după ce am examinat chimia halogenilor și a elementelor subgrupei manganului, dacă vom confrunta compușii lor, vom fi izbiți de o mare deosebire a proprietăților lor în valențele inferioare și de o mare asemănare a proprietăților în valențele superioare. După cum era și firesc să ne așteptăm, din punct de vedere al studiului analogiilor electronice, la valențele lor superioare elementele subgrupei manganului sunt analogi direcți ai clorului. Intr'adevăr, Re_2O_7 și Mn_2O_7 sunt analogi cu Cl_2O_7, iar acizii perrenic și permanganic cu acidul cloric. Dimpotrivă, produșii bromului heptavalent sunt în general necunoscuți.

VI

Element	Număr atomic	Masă atomică	Electroni
O	8	16,0000	6, 2
S	16	32,066	6, 8, 2
Cr	24	52,01	2, 12, 8, 2
Se	34	78,96	6, 18, 8, 2
Mo	42	95,95	2, 12, 18, 8, 2
Te	52	127,61	6, 18, 18, 8, 2
W	74	183,92	2, 12, 32, 18, 8, 2
Po	84	210	6, 18, 32, 18, 8, 2
U	92	238,07	2, 12, 18, 32, 18, 8, 2

VIII. GRUPA A ŞASEA A SISTEMULUI PERIODIC

Atomii elementelor din grupa VI se caracterizează prin două structuri diferite ale stratului periferic: prin prezenţa în strat, fie a şase, fie a doi electroni. Prima structură, în afară de aceea a oxigenului studiat mai înainte, aparţine sulfului şi elementelor din subgrupa seleniului (Se, Te, Po), a doua cromului şi celor ce urmează imediat după dânsul, Mo, W şi U.

Structura stratului periferic al atomilor de sulf, seleniu şi a analogilor săi determină caracterul lor *metaloidic* preponderent, de valenţa maximă egală cu doi la unirea electronilor. Astfel elementele examinate trebue să fie metaloizi mai puţin activi decât halogenii, care se găsesc în acelaşi rând orizontal (deoarece celor din urmă le lipseşte până la configuraţia stabilită abia câte un electron). Din contra, valenţa maximă pozitivă a sulfului, seleniului şi analogilor săi va fi probabil egală cu *şase*, în care electronii urmează să fie cedaţi mai uşor de cât sunt cedaţi de către halogenii care sunt situaţi în acelaşi rând orizontal.

Prezenţa a numai doi electroni în stratul periferic al atomilor determină caracterul metalic al elementelor subgrupei cromului. Cu toate acestea, valenţa lor pozitivă maximă trebue de asemenea să fie egală cu *şase*.

§ 1. **Sulful.** Cunoscut din antichitate, sulful a jucat un rol foarte mare în reprezentările teoretice ale alchimiştilor, deoarece era considerat ca o manifestare integrală a „ principiului fundamental ”: focul. După conţinutul său în scoarţa pământului (0,03%), el face parte din elementele foarte răspândite.

In natură sulful se întâlneşte atât în stare liberă, cât şi în compoziţia diferitelor minereuri, a căror masă poate fi împărţită în două grupe mari:

compuşi sulfuroşi şi compuşi sulfurici. Pentru cei din grupa I, *pirita* (FeS_2) prezintă o importanţă deosebit de mare pentru tehnologia sulfului, fiind întrebuinţată în mari cantităţi la fabricile de acid sulfuric. Dintre compuşii de al doilea fel fac parte minereuri ca *gipsul* ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$). In afară de aceasta, compuşii sulfului se găsesc în gazele vulcanice şi în unele izvoare minerale. Sulful intră de asemenea în compoziţia substanţei albuminoide conţinute întotdeauna de organismele animalelor şi plantelor.

Consumul mondial de sulf este de aprox. 3 milioane tone anual, o parte importantă fiind întrebuinţată în lupta contra paraziţilor din agricultură. El mai este intrebuinţat în industrie, la fabricarea coloranţilor, cauciucului, hârtiei, etc.; el este mult utilizat în pirotehnie şi în parte în medicină.

Sulful liber poate fi obţinut din zăcămintele naturale sau din compuşii săi. Aproape toată producţia mondială provine din prima sursă, iar procesul tehnologic constă în separarea sulfului de rocele, în care el este amestecat: nisipul, lutul, etc.; cel mai simplu procedeu consistă în trecerea sulfului în stare lichidă. Actualmente cel mai mare producător de sulf este U. S. A., cărora le revine jumătate din întreaga producţie mondială. Bogate zăcăminte din acest element se găsesc de asemenea în Italia şi Japonia. Pe teritoriul U. R. S. S. sunt cunoscute zăcăminte în Turcmenistan (Gaurdac) şi pe Volga mijlocie (aproape de oraşul Cuibîşev).



Fig. 148. — Obţinerea sulfului în antichitate (după Agricola)

1. In antichitate şi în evul mediu, sulful se extrăgea din zăcăminte prin mijloace foarte primitive (fig. 148). Se îngropa în pământ o oală de lut *B*, în care se aşeza o oală asemănătoare *A*, prevăzută cu găuri în fundul ei. Aceasta se umplea cu pietrele ce conţineau sulf; fiind apoi încălzită prin exterior, sulful se topea, curgând în oala de dedesubt.

2. Până la începutul anului 1900, Italia deţinea monopolul mondial în producerea sulfului, deoarece acolo zăcămintele de minereu de sulf (cu conţinut de 8...10%), formează straturi în sol, la adâncime de 1...30 m dela suprafaţă. Extragerea se făcea pe socoteala arderii chiar a unei părţi (35...40%) din sulful aflat în compoziţia minereului, iar restul se topea şi curgea în jghiaburi de lemn aşezate mai jos.

Deşi încă în jumătatea secolului trecut în U.S.A. (Luisiana, Texas) au fost descoperite terenuri bogate în sulf, totuşi condiţiile speciale ale zăcămintelor nu permiteau o extragere prin mijloace obişnuite (deschise sau miniere). Straturile minereurilor de sulf de câteva zeci sau sute de metri adâncime erau dispuse aici sub straturi groase de nisip de cca 200...300 m. Atât nisipul cât şi hidrogenul sulfurat ce se degajă în mari cantităţi, nu permiteau să se construiască mine şi să se lucreze în ele.

Abia la începutul secolului nostru situaţia s'a modificat atunci când Frash a inventat un sistem foarte ingenios pentru topirea sulfului sub pământ şi extragerea lui în stare lichidă la suprafaţă. Metoda lui Frash se bazează pe topirea lesnicioasă a sulfului (punct de topire aprox. 120°), cât şi a greutăţii sale specifice relativ mici (aprox. 2). In esenţă, procesul tehnologic consistă în următoarele: In stratul de sulf se introduc o serie de tuburi concentrice, din care unul este arătat schematic în fig. 149. Prin partea inelară exterioară a unui tub, se trimite sub presiune, apă încălzită la 160...170°. Ajungând la minereu, ea topeşte sulful şi acesta se adună într'un strat inferior format sub tuburile concentrice. Aerul fierbinte presat prin acest tub central, ridică la suprafaţă sulful topit printr'un alt

spațiu inelar dintre tuburi și curge ca o vână de lichid într'un spațiu enorm înconjurat de scânduri, formând treptat imense masive (fig. 150). Instalațiile de acest fel se pun separat la distanță de 20...40 m una de alta. Fiecare dă zilnic aproximativ 400...500 t sulf pur (99,6%). Prin aplicarea în exploatare a metodei lui Frash, Italia a pierdut repede monopolul mondial, supremația în acest domeniu revenind Statelor Unite.

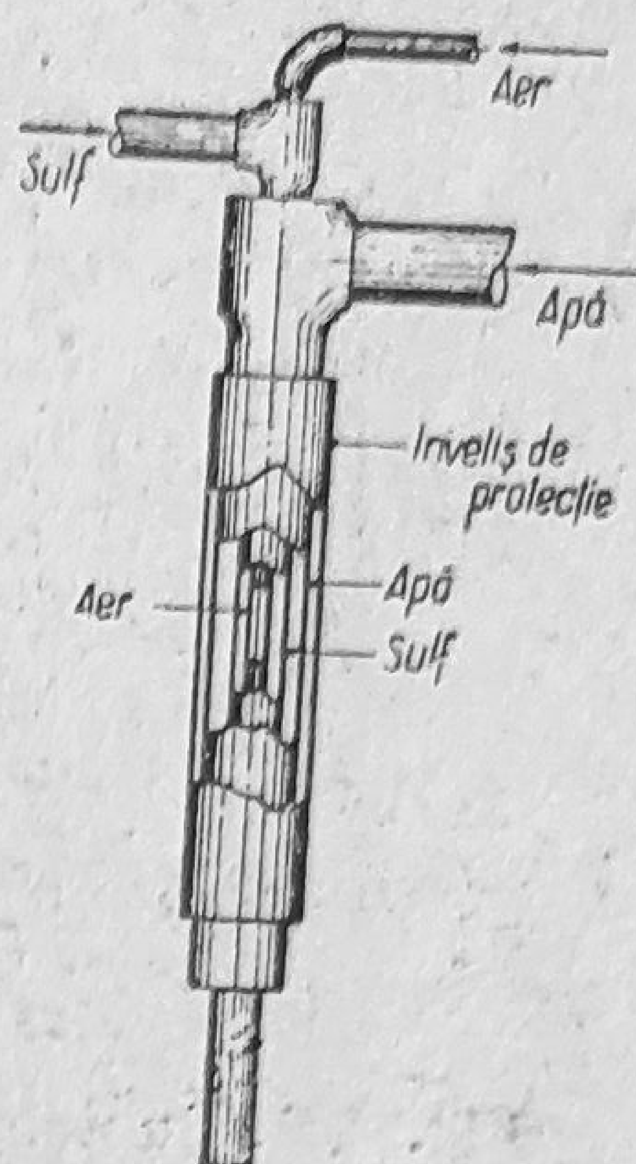


Fig. 149. — Schema instalației Frash.

Sulful obținut din zăcămintele naturale conține aproape întotdeauna impurități. In scopul purificării el este de obicei supus unei distilări în cuptoare speciale (fig. 151). Vaporii de sulf încălziți în A, intrând în camera B, se răcesc repede și se depun pe pereții ei, sub formă de pulbere fină, așa numita *floare de sulf*. Intreținând temperatura camerei B la peste 120°, floarea de sulf se topește și se toarnă în tipare sub formă de bastonașe. In comerț se află de obicei aceste două forme de sulf: floarea de pucioasă și bastonașele. Sulful liber, în condițiile obișnuite, se prezintă ca o substanță solidă, cristalină, de coloare galbenă, aproape de două ori mai grea decât apa, al cărei punct de topire este 119°, iar cel de fierbere 444,6°. Conduce foarte rău căldura și electricitatea și este practic insolubil în apă.

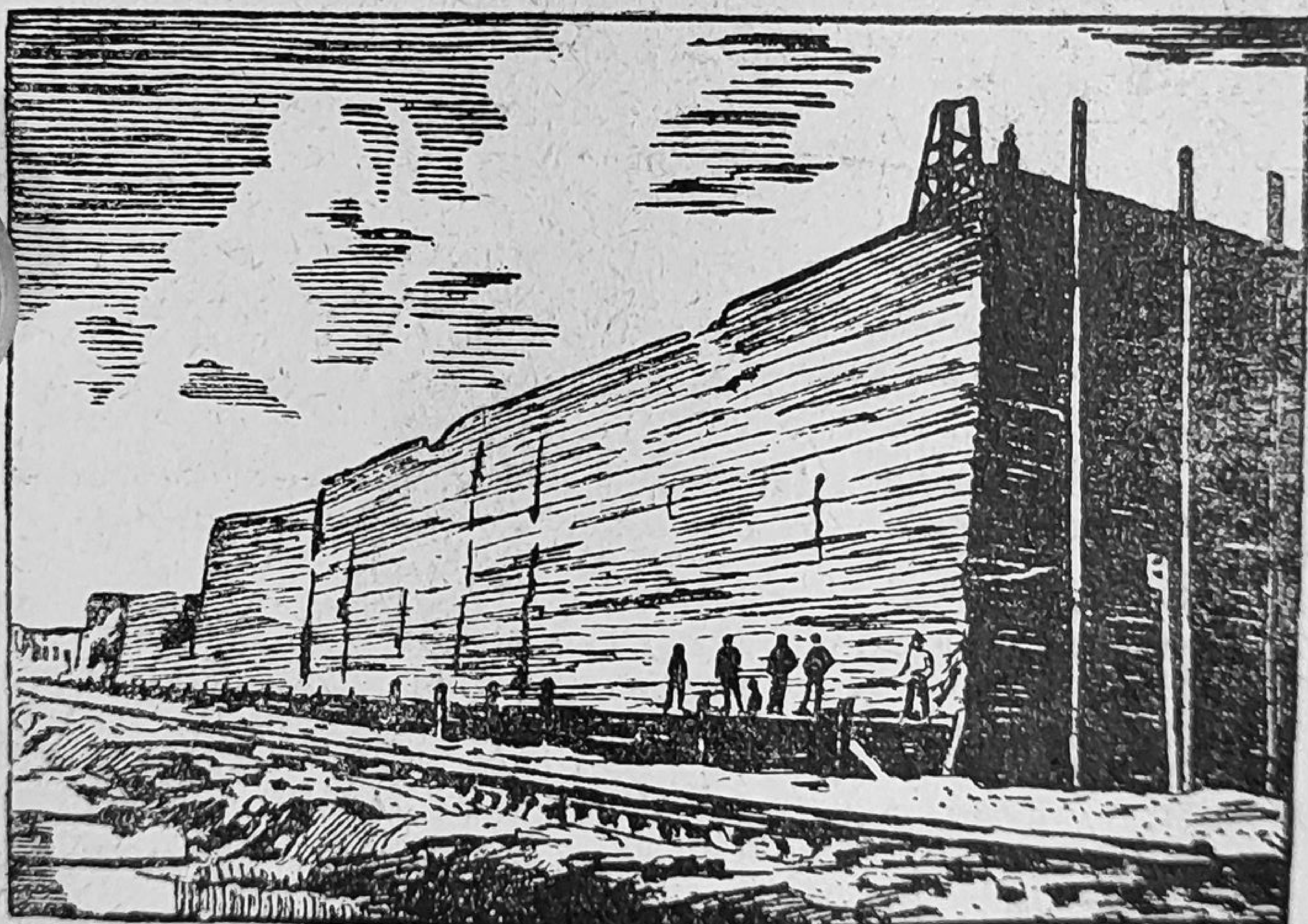


Fig. 150. — Bloc de sulf, obținut după metoda lui Frash.

3. Atât sulful în bastoane cât și floarea de sulf sunt de obicei reimpurificate de către produsele oxidării parțiale a sulfului. Pentru obținerea lui în stare chimic pură, sulful se recristalizează în sulfură de carbon (CS_2).

4. Incălzirea sulfului este însoțită de o creștere perceptibilă a volumului său (v), care are loc repede în momentul topirii (fig. 152). Prin topire sulful trece într'un lichid galben fluid, care mai sus de 160° se închide treptat la coloare, iar la 200° se transformă

într'o masă cafenie închisă, vâscoasă. Peste temperatura de 250°, viscozitatea începe să descrească treptat și la aproximativ 400° sulful topit, rămas colorat în cafeniu închis, devine iarăși fluid.

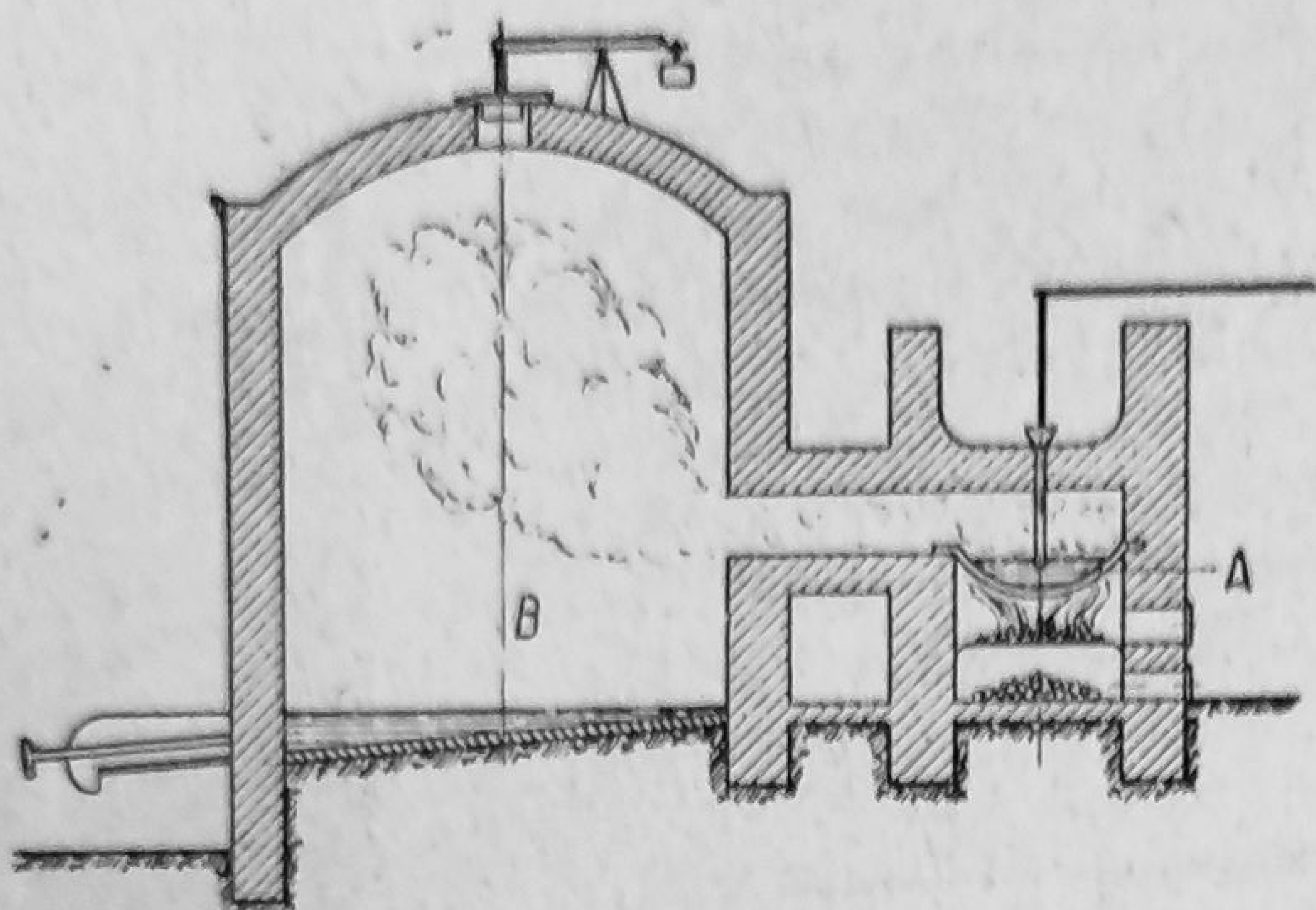


Fig. 151. Cuptor pentru distilarea sulfului.

Aceste variațiuni ale proprietăților prin încălzire sunt determinate de schimbările atomicității moleculelor de sulf. Determinarea greutății sale moleculare, făcută în soluții, indică formula S_8. Constituția acestei molecule este actualmente stabilită și corespunde celor arătate în fig. 153.

Simultan cu asemenea particule se găsesc în lichidul format la peste 160°, după cât se pare și moleculele de S_6, iar în vaporii de sulf are loc un echilibru între moleculele S_8, S_6, S_4, S_2, toate deplasându-se mai mult spre dreapta, pe măsura ridicării temperaturii. Schimbarea colorii vaporilor ne servește ca indice exterior, căci în apropierea punctului de fierbere vaporii capătă o colorație galben-portocalie, iar continuând încălzirea, la început ei devin din ce în ce mai roșii, apoi din nou pali, iar la 650° devin galbeni ca paiul. Aproape de 900° vaporii de sulf sunt constituiți practic din molecule de S_2 (d_{SS} = 1,90 Å). Descompunerea perceptibilă a acestora în atomi individuali începe la 1500°.

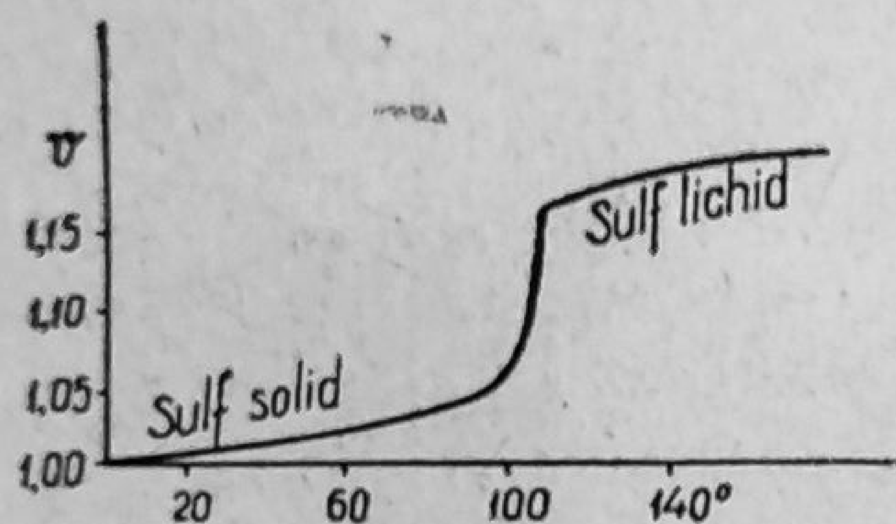


Fig. 152. — Variația volumului sulfului prin încălzire.



Fig. 153. — Structura moleculei de S_8.

5. Prin răcirea rapidă a sulfului lichid sau a vaporilor săi, echilibrul nu are timp să se turbure și în amestec se dovedește existența unor molecule monoatomice. Deoarece acestea se caracterizează prin însușiri diferite, asemenea amestecuri (în special floarea de sulf), se îndepărtează în unele privințe de sulful obișnuit compus din molecule de S_8. Spre exemplu, floarea de sulf este complet solubilă în sulfură de carbon, datorită probabil prezenței unui număr oarecare de molecule cu atomicitate mai scăzută. Conținutul acestora din urmă, în așa zisul sulf plastic, obținut prin turnarea în apă rece a sulfului încălzit peste 230° și topit, este și mai important. In legătură cu aceasta, sulful plastic este numai parțial solubil în sulfura de carbon. Prin păstrare în forma solubilă cu molecula S_8, el cristalizează treptat (foarte încet în condiții normale).

6. In afara unei atomicități deosebite, moleculele S_8 pot să posede și o *structură internă diferită*. Pe de altă parte, în condiții date, chiar din molecule identice se pot forma agregați cristalini diferit constituiți. In legătură cu acest fapt, sulful se caracterizează printr'o varietate neobișnuită de modificări alotropice, care nu sunt încă bine cunoscute. Mai bine au fost cercetate formele cristaline ale sulfului, compuse din molecule S_8. Cum reiese din cele arătate schematic în fig. 154 în diagrama stării, sub 95,5° sulful galben obișnuit este stabil, are greutatea specifică 2,07 și cristalizează în sistemul romboedric. Dimpo-

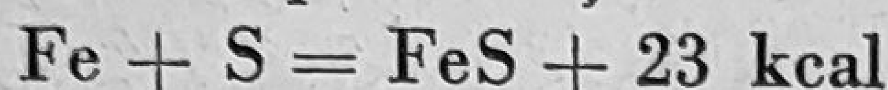
trivă mai sus de 95,5° sunt stabile cristale aproape incolore, aparținând sistemului monoclinic de greutate specifică 1,96 și cu punct de topire 119,0°.

7. Arătăm mai jos datele privitoare la solubilitatea sulfului în sulfură de carbon și benzen (g sulf în 100 g soluție anhidră):

Temperatura (°C)	0	20	40	60	80	100
Solubilitatea în CS_2	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0
Solubilitatea în C_6H_6	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

Sulful este mai mult sau mai puțin solubil în mulți alți solvenți organici. De exemplu 100 g eter disolvă, în condiții obișnuite, cam 0,2 g sulf.

Din punct de vedere chimic sulful este un element foarte activ. Se unește chiar la rece cu halogenii (afară de iod), iar prin încălzire reacționează mai mult sau mai puțin cu oxigenul, hidrogenul și aproape cu toate metalele. Ca rezultat al reacției cu acestea, se formează compușii sulfuroși respectivi, de exemplu ecuația:



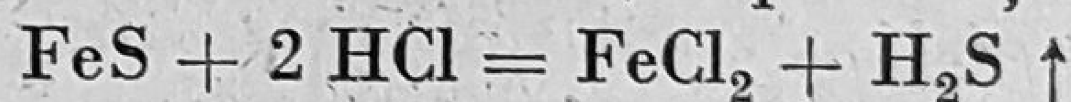
$$Fe + S = FeS + 23 \text{ kcal}$$

Combinarea sulfului cu hidrogenul în condiții obișnuite nu are loc din punct de vedere practic. De abia la încălzire se produce o reacție reversibilă:



$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S + 5 \text{ kcal}$$

al cărei echilibru se deplasează spre dreapta la 350°, iar la o ridicare mai mare de temperatură se deplasează în sensul descompunerii hidrogenului sulfurat în elemente.[8] In practică, H_2S nu se obține de obicei printr'o sinteză directă, ci prin acțiunea acizilor diluați asupra sulfurilor metalice, după reacția:



$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

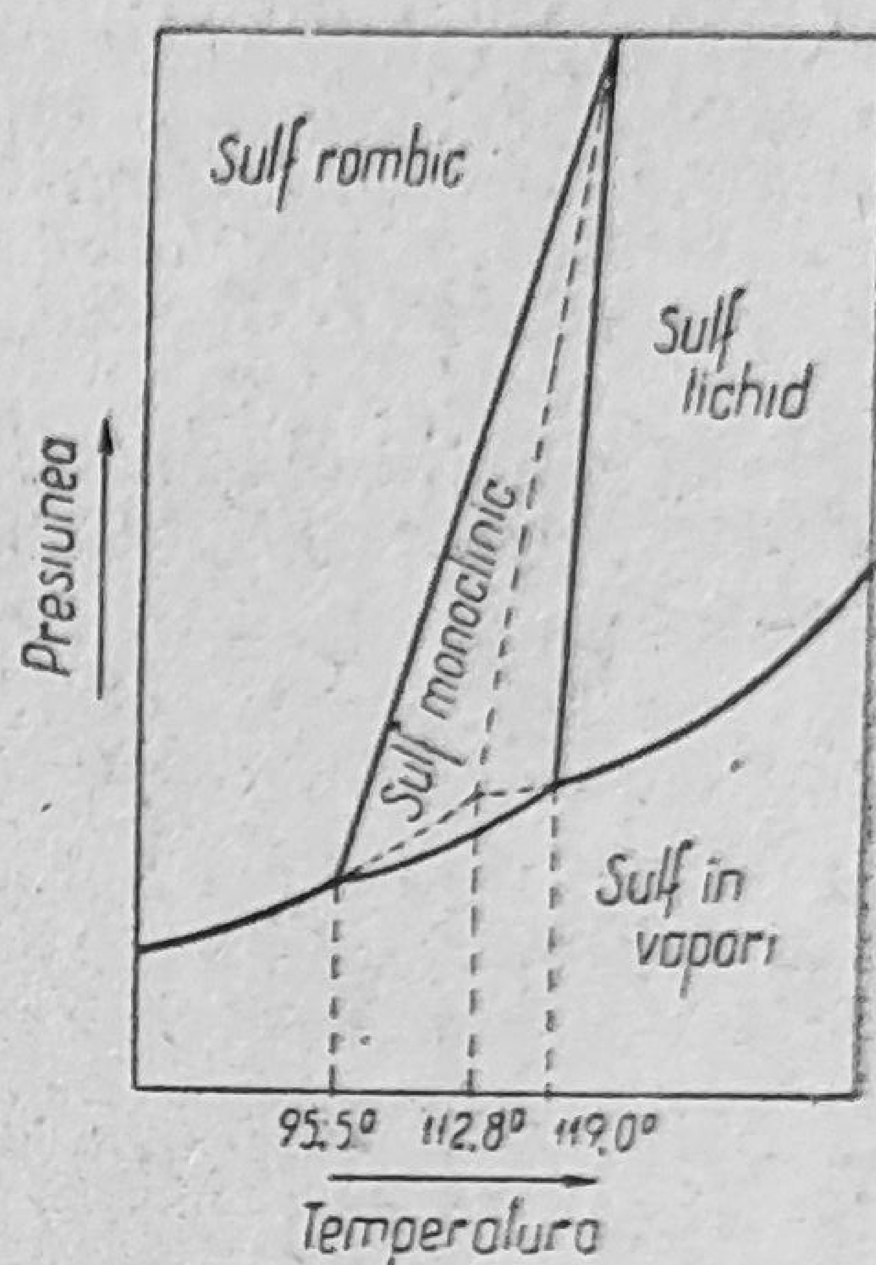


Fig. 154. — Diagrama stărilor sulfului.

8. Un mijloc comod pentru obținerea în laborator a unor cantități mari de H_2S constă în încălzirea sulfului cu compuși organici bogați în hidrogen (parafină, naftalină, colofoniu, etc.).

In stare absolut pură (în special fără CO_2), hidrogenul sulfurat poate fi obținut prin trecerea peste bucăți de piatră ponce a unui amestec de H_2 cu vapori de sulf, încălziți la 600°. Hidrogenul sulfurat astfel preparat în absența oxigenului nu reacționează cu mercurul și nu este absorbit de către baze solide (în absența umidității). Disocierea termică a H_2S începe cam pe la 400° și devine practic completă aproximativ la 1700°.

Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, lichefiindu-se la — 60° și solidificându-se la — 86°. Chiar numai 1 p. H_2S în 100 000 p. aer se poate identifica, datorită mirosului său specific de ouă clocite. O parte H_2S la 200 p. aer provoacă o puternică otrăvire, al cărei prim simptom este pierderea mirosului; mai departe apar dureri de cap, amețeli și grețuri. Primul antidot, înainte de toate, este aerul curat. E indicat de asemenea să se inspire foarte mici cantități de clor.

9. Molecula de H_2S se prezintă ca un triunghiu isoscel cu distanța $d_{SH} = 1{,}35$ Å și unghiul $\alpha = 92°$. Ea se caracterizează prin lungimea dipolului 0,19 Å. In stare lichidă

trivă mai sus de 95,5° sunt stabile cristale aproape incolore, aparținând sistemului monoclinic de greutate specifică 1,96 și cu punct de topire 119,0°.

7. Arătăm mai jos datele privitoare la solubilitatea sulfului în sulfură de carbon și benzen (g sulf în 100 g soluție anhidră):

Temperatura (°C) . . .	0	20	40	60	80	100
Solubilitatea în CS_2 . . .	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0
Solubilitatea în C_6H_6 . .	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

Sulful este mai mult sau mai puțin solubil în mulți alți solvenți organici. De exemplu 100 g eter disolvă, în condiții obișnuite, cam 0,2 g sulf.

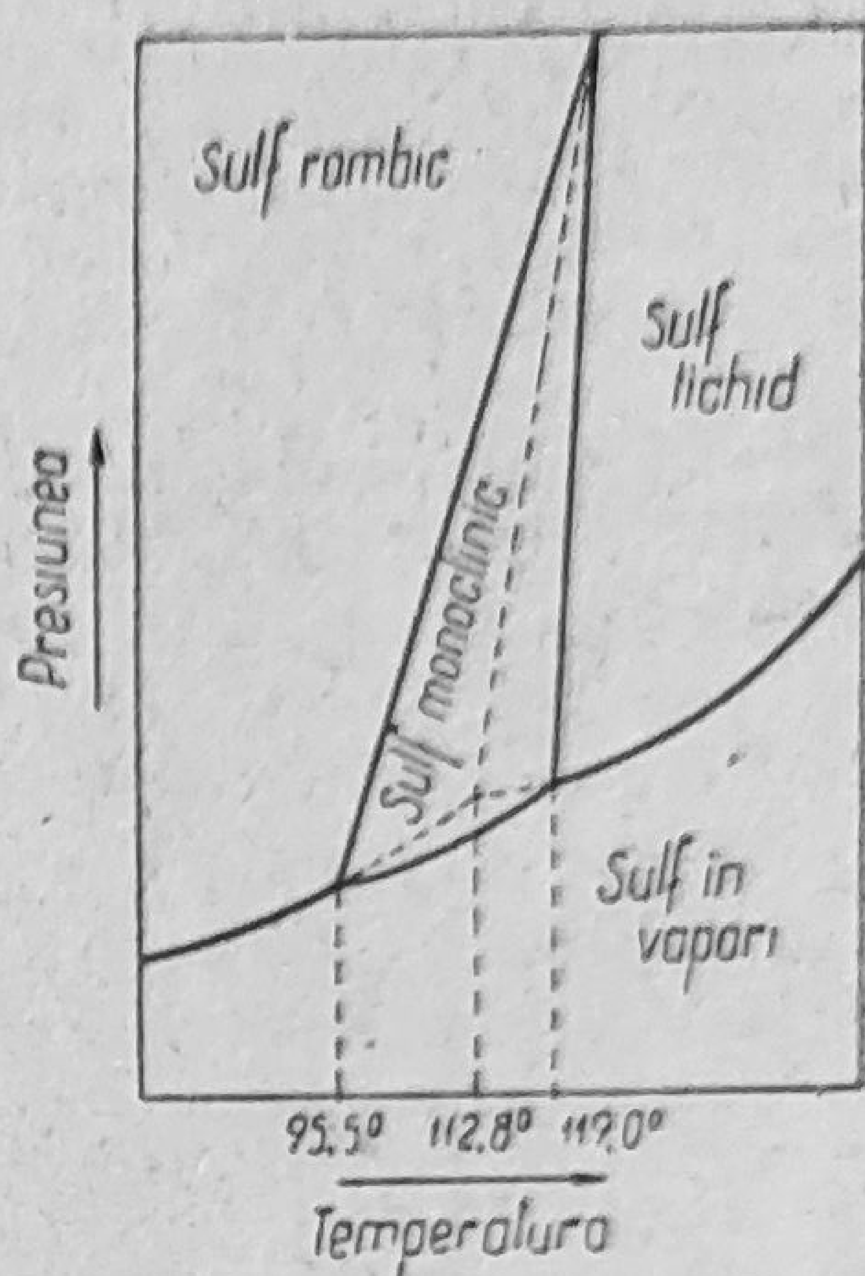
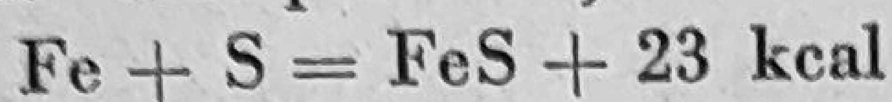


Fig. 154. — Diagrama stărilor sulfului.

Din punct de vedere chimic sulful este un element foarte activ. Se unește chiar la rece cu halogenii (afară de iod), iar prin încălzire reacționează mai mult sau mai puțin cu oxigenul, hidrogenul și aproape cu toate metalele. Ca rezultat al reacției cu acestea, se formează compușii sulfuroși respectivi, de exemplu ecuația:



$$Fe + S = FeS + 23 \text{ kcal}$$

Combinarea sulfului cu hidrogenul în condiții obișnuite nu are loc din punct de vedere practic. De abia la încălzire se produce o reacție reversibilă:



$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S + 5 \text{ kcal}$$

al cărei echilibru se deplasează spre dreapta la 350°, iar la o ridicare mai mare de temperatură se deplasează în sensul descompunerii hidrogenului sulfurat în elemente. În practică, H_2S nu se obține de obicei printr'o sinteză directă, ci prin acțiunea acizilor diluați asupra sulfurilor metalice, după reacția:



$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

8. Un mijloc comod pentru obținerea în laborator a unor cantități mari de H_2S constă în încălzirea sulfului cu compuși organici bogați în hidrogen (parafină, naftalină, colofoniu, etc.).

In stare absolut pură (în special fără CO_2), hidrogenul sulfurat poate fi obținut prin trecerea peste bucăți de piatră ponce a unui amestec de H_2 cu vapori de sulf, încălziți la 600°. Hidrogenul sulfurat astfel preparat în absența oxigenului nu reacționează cu mercurul și nu este absorbit de către baze solide (în absența umidității). Disocierea termică a H_2S începe cam pe la 400° și devine practic completă aproximativ la 1700°.

Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, lichefiindu-se la — 60° și solidificându-se la — 86°. Chiar numai 1 p. H_2S în 100 000 p. aer se poate identifica, datorită mirosului său specific de ouă clocite. O parte H_2S la 200 p. aer provoacă o puternică otrăvire, al cărei prim simptom este pierderea mirosului; mai departe apar dureri de cap, amețeli și grețuri. Primul antidot, înainte de toate, este aerul curat. E indicat de asemenea să se inspire foarte mici cantități de clor.

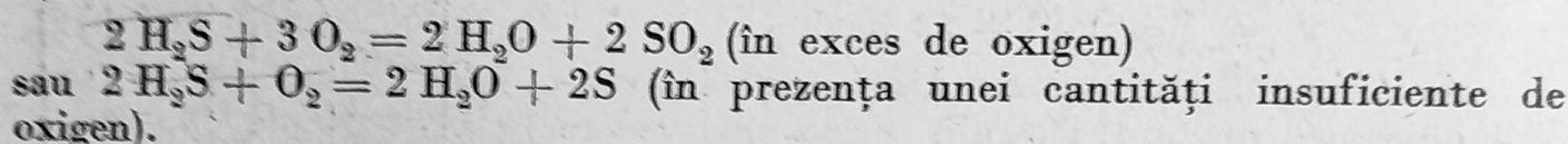
9. Molecula de H_2S se prezintă ca un triunghiu isoscel cu distanța $d_{SH} = 1{,}35$ Å și unghiul $\alpha = 92°$. Ea se caracterizează prin lungimea dipolului 0,19 Å. In stare lichidă

H_2S conduce curentul electric mai slab decât apa, deoarece disocierea sa electrolitică proprie este extrem de mică: $[SH_3^+][SH^-] = 3 \cdot 10^{-33}$. Hidrogenul sulfurat lichid are o constantă dielectrică joasă ($\varepsilon = 9$) și ca solvent seamănă mai curând cu lichidele organice decât cu apa. In deosebi, practic nu disolvă ghiața. H_2S solid există în trei stări diferite, ale căror puncte de trecere sunt la $-170°$ și $-147°$.

10. Toxicitatea hidrogenului sulfurat este adeseori ignorată și se lucrează cu el fără a se lua măsuri suficiente de precauțiune. Chiar 0,1% H_2S aflat în aer provoacă repede o serioasă îmbolnăvire. Inspirat într'o concentrație mai importantă, provoacă instantaneu o stare de leșin sau chiar moartea, prin paralizarea respirației (dacă pacientul nu este îndepărtat la timp din atmosfera otrăvită). In cazul unor mici concentrații de H_2S, apar leșinuri puternice, abia câtva timp după otrăvire; victimei, greu intoxicate cu hidrogen sulfurat i se dă să inspire oxigen curat. In cazul unei funcționări slabe și neregulate a organelor respiratorii, trebue aplicată respirația artificială. Otrăvirea cronică cu mici cantități de hidrogen sulfurat provoacă o înrăutățire a stării generale, slăbiciune, durere de cap, etc.

In condiții obișnuite, 1 volum de apă disolvă cam 3 volume de hidrogen sulfurat. Prin încălzire solubilitatea scade mult și prin fierbere gazul disolvat se poate separa complet din soluția sa apoasă (*apă sulfuroasă*).

Aprins în aer, hidrogenul sulfurat arde energic după una din ecuațiile următoare:



$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2 \text{ (în exces de oxigen)}$$

sau $2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2S$ (în prezența unei cantități insuficiente de oxigen).

H_2S aflat în soluție se oxidează mai ușor; prin simplă conservare la aer, apa sulfuroasă se tulbură, treptat ca urmare a eliminării sulfului conform reacției a 2-a de mai sus. Bromul și iodul liber se reduc ușor de către hidrogenul sulfurat, respectiv până la HBr și HJ. In același sens acționează H_2S și asupra altor substanțe. El este astfel un reducător *puternic*.

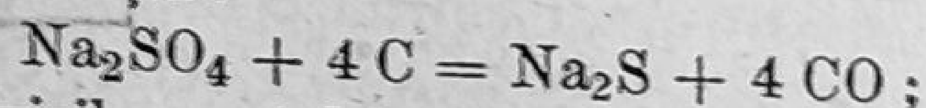
In soluție apoasă, H_2S se comportă ca un *acid foarte slab*. Sărurile neutre ale *acidului sulfhidric* (cu anionul S'') se numesc *sulfuri*, sărurile acide (cu anionul HS') se numesc *sulfuri acide* sau *sulfhidrați*. Deși ionii S'' și HS' sunt incolori, multe săruri ale acidului sulfhidric sunt colorate specific. Cea mai mare parte a sulfurilor (cu excepția celor de $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $HN_4^{\cdot}$ și alți câțiva cationi) sunt foarte puțin solubile în apă, însă o mare parte a sulfhidraților este dimpotrivă, solubilă.

11. Solubilitatea hidrogenului sulfurat în solvenți organici este cu mult mai mare decât în apă. De exemplu un volum de alcool absoarbe aproape 10 volume de H_2S. Acidul sulfhidric se caracterizează prin constanta lui de disociere $K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$ și $K_2 = 4 \cdot 10^{-13}$, adică este cu ceva mai slab decât acidul carbonic.

12. Sărurile acidului sulfhidric se obțin de obicei prin una din metodele următoare:

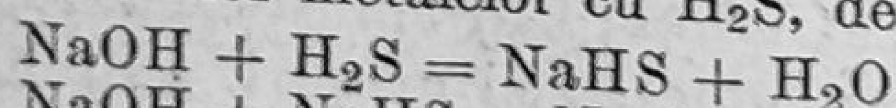
a) Prin combinarea directă a metalului cu sulful;

b) Prin reducerea sărurilor respective ale acidului sulfuric, prin calcinarea lor cu cărbune, de exemplu după reacția:

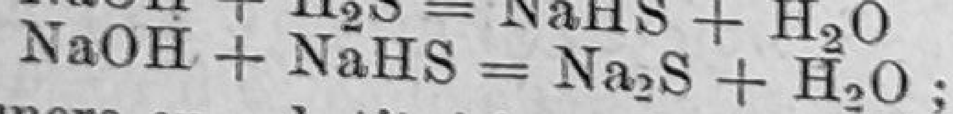


$$Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO\,;$$

c) Prin reacția hidroxizilor metalelor cu H_2S, de exemplu după ecuațiile:



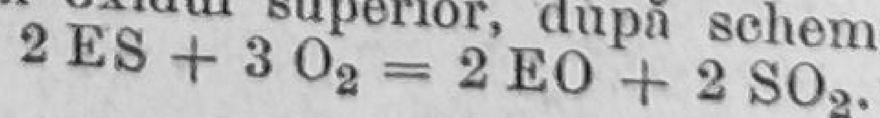
$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$



$$NaOH + NaHS = Na_2S + H_2O\,;$$

d) Prin descompunere cu substituiri în soluție a sărurilor respective ale unui metal cu H_2S sau $(NH_4)_2S$.

13. Față de încălzire, majoritatea sulfurilor sunt foarte stabile. Prin calcinarea lor la aer, o sulfură trece în oxidul superior, după schema:



$$2\,ES + 3\,O_2 = 2\,EO + 2\,SO_2.$$

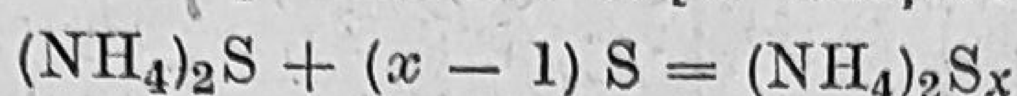
La temperaturi foarte înalte (de ordinul 1200°), multe sulfuri se reduc cu cărbune până la metal, după schema :



$$2\,ES + C = 2\,E + CS_2.$$

14. Sistematica analizei calitative a cationului este bazată pe solubilitatea diferită în apă a compușilor sulfuroși ai diverselor metale. O parte din aceștia (Na·, K·, Ba·· etc.) formează sulfuri solubile în apă, o altă parte (Fe··, Mn··, Zn·· etc.) nu sunt solubile în apă, dar se disolvă lesne în HCl diluat și, în sfârșit, a treia parte (Cu··, Pb··, Hg·· etc.), nu sunt solubile nici în apă, nici în acizi diluați. De aceea, prin acțiunea H_2S asupra unei soluții conținând un amestec de cationi, mai întâi în mediu acid, apoi în mediu neutru sau ușor alcalin, se pot separa una de cealaltă grupele de cationi arătate și apoi să se continue analiza separat pentru fiecare.

15. Dacă introducem sulf fin pulverizat într'o soluție concentrată de sulfură, el se disolvă, formând *polisulfura* corespunzătoare după reacția :

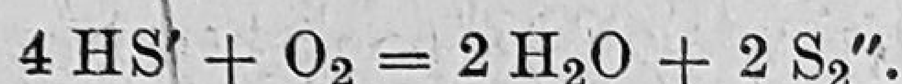


$$(NH_4)_2S + (x - 1)\,S = (NH_4)_2S_x$$

De obicei se formează un amestec de polisulfuri, cu un conținut variabil de sulf. Pe măsură ce x crește, coloarea compusului trece dela galben la portocaliu și apoi la roșu. Este cunoscută colorația roșie pe care o are $(NH_4)_2S_9$, mai bogat în sulf decât analogii săi cunoscuți.

Amestecul de polisulfuri este întrebuințat în industria pielăriei în scopul îndepărtării părului de pe piei. O astfel de polisulfură se prepară prin topirea sodei (Na_2CO_3) cu sulf. Masa cafeniu-verzuie obținută se disolvă în apă cu o puternică reacție alcalină, iar prin păstrare mai îndelungată se descompune treptat cu eliminare de hidrogen sulfurat.

16. Unele polisulfuri cristalizează bine (adeseori cu apă de cristalizare). In stare solidă sunt foarte higroscopice și se oxidează ușor în aer umed. Formarea polisulfurilor are loc de asemenea prin oxidarea înceată a soluțiilor sărurilor sulfuroase, de exemplu, după schema :



$$4\,HS' + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S_2''.$$

17. Dacă se toarnă treptat în mici cantități o soluție concentrată de polisulfură într'un exces de soluție de HCl (dar nu invers), pe fundul vasului se va depune un ulei galben, greu, reprezentând un amestec de *acizi polisulfhidrici* având formula generală H_2S_x. Aceștia sunt mai mult sau mai puțin stabili numai într'un mediu foarte acid; în alte condiții se descompun imediat cu eliminare de sulf. Așa se explică, de ce trebue turnată soluția de polisulfură în acid și nu invers. Toți acizi polisulfhidrici sunt acizi cu atât mai tari cu cât au mai mult sulf. Individual au fost izolați H_2S_2 și H_2S_3. Ambii sunt lichizi de culoare galben-deschis, cu miros puternic și cu următoarele constante (pentru comparație se dau și constantele pentru H_2S).

	H_2S	H_2S_2	H_2S_3
Temperatura de topire (°C)	−86	−83	−52
Temperatura de fierbere (°C)	−60	+75	+89 (20 mm)

Prin reacția $(NH_4)_2S_5$ cu acid formic anhidru se poate obține în stare liberă H_2S_5 (ca un ulei galben, solidificându-se la − 50°).

Cu apă pură și cu alcool, acizii polisulfhidrici se descompun imediat. Dimpotrivă în eter și benzen ei se disolvă fără descompunere. Dintre compușii polisulfuroși întâlniți în natură, mai cunoscută e pirita (FeS_2), o sare de fier a acidului bisulfhidric. Distanța S—S în moleculă este egală cu 2,05 Å. După constituția sa este, se pare, asemănător apei oxigenate (IV, § 6, 5).

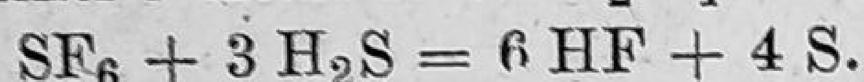
Dintre compușii *halogenați* ai sulfului, deocamdată numai *clorura* de sulf S_2Cl_2 are o întrebuințare practică (în special în industria cauciucului). Se obține prin trecerea unui curent de clor uscat peste sulf topit. In stare pură S_2Cl_2 este un lichid incolor (temp. de fierbere 138°, pct. de topire − 80°), cu miros puternic, neplăcut. Prin păstrare se descompune cu încetul, căpătând mai întâi o coloare galbenă și apoi roșie-brună. Cu apa, S_2Cl_2 se descompune ușor.

18. In tabela de mai jos sunt arătate comparativ unele însușiri ale altor combinații ale sulfului cu halogenii:

Compoziția	SF_6	S_2F_{10}	SF_4	SF_2	S_2F_2	SCl_4	SCl_2	S_2Br_2
Stare de agregare	gaz	lichid	gaz	gaz	gaz	nedecisă	lichid	lichid
Coloare	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor	galben pal	roșu	roșu
Temperatura de fierbere (°C)	— 68	+ 29	— 40		— 30	— 15 descompunere	59	54 (0,2 mm)
Temperatura de topire (°C)	— 51 (sub presiune)	— 92	— 124		— 138	— 30	— 78	— 46

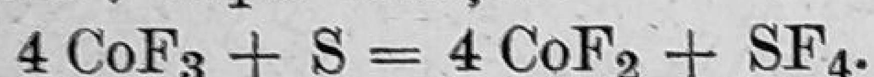
Majoritatea acestor compuși se formează printr'o reacție directă a elementelor și sunt lesne descompuși de către apă.

19. *Hexafluorura* de sulf se formează din elemente cu o puternică eliminare de căldură (262 kcal/mol-gram) și este o substanță incoloră și inodoră, caracterizându-se printr'o foarte înaltă elasticitate a vaporilor emanați din starea ei solidă. De aceea, prin încălzire, ea vaporizează, iar punctul ei de topire nu poate fi determinat decât sub presiune ridicată. SF_6 se deosebește esențial de majoritatea celorlalte halogenuri de sulf prin excepționala sa *inerție chimică*. Fiind puțin solubil în apă (ceva mai mult în alcool), hexafluorura de sulf reacționează nu numai cu aceasta, ci și cu soluții de NaOH și HCl. Cu sodiul metalic ea se descompune abia la temperaturi ridicate, iar cu hidrogenul și cu oxigenul nu reacționează deloc. Din contră, printr'o încălzire cu H_2S până la 400°, reacția are loc astfel:



$$SF_6 + 3\,H_2S = 6\,HF + 4\,S.$$

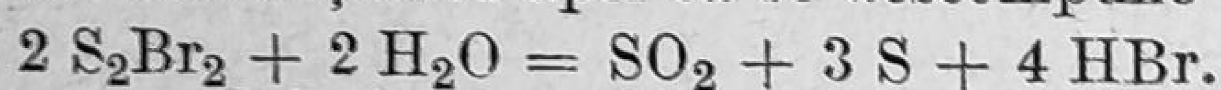
Dintre celelalte fluoruri ale sulfului, S_2F_{10} se prepară prin reacția directă a elementelor. După proprietățile sale chimice aceasta seamănă în general cu SF_6, deosebindu-se printr'o inerție ceva mai mică. *Tetrafluorura* de sulf poate fi cel mai lesne obținută prin reacția sulfului cu CoF_3 la 120°, după ecuația:



$$4\,CoF_3 + S = 4\,CoF_2 + SF_4.$$

Spre deosebire de SF_6, ea se descompune sub acțiunea apei. *Fluorura* de sulf se formează prin încălzire de AgF cu sulf sub vacuum. Cu apa ea se descompune ușor. Existența SF_2 nu se poate admite însă cu precizie.

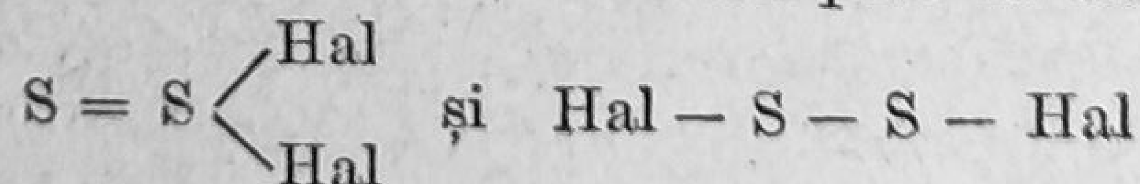
20. *Biclorura* de sulf se formează prin trecerea clorului în S_2Cl_2, după reacția reversibilă $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,SCl_2$. In stare pură e un lichid roșu-grenat, descompunându-se ușor în clorură de sulf și clor. *Tetraclorura* poate fi obținută prin acțiunea clorului lichid asupra S_2Cl_2. Ea este stabilă numai la temperaturi scăzute, căci în condiții obișnuite ea se descompune total în SCl_2 și Cl_2. Produșii formați prin alipirea SCl_4 la halogenurile altor elemente sunt destul de stabili, de exemplu $SnCl_4 \cdot SCl_4$, $SbCl_5 \cdot SCl_4$. $AlCl_3 \cdot SCl_4$, etc. Cu apa, tetraclorura de sulf se descompune, cu formare de SO_2 și HCl. Bromura de sulf se obține direct din elemente. Sub acțiunea apei ea se descompune după ecuația:



$$2\,S_2Br_2 + 2\,H_2O = SO_2 + 3\,S + 4\,HBr.$$

In mod analog decurge procesul de bază și în cazul clorurilor de sulf.

21. Structura moleculei de halogenuri de sulf de tipul S_2Hal_2 a rămas mult timp discutabilă, următoarele formule de structură fiind puse în discuție:



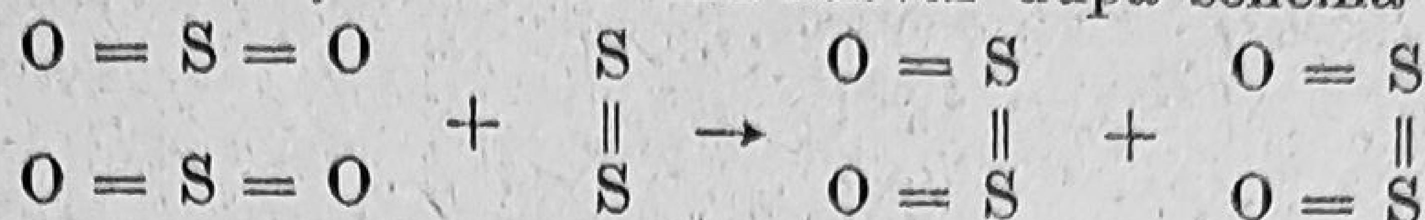
$$S = S\begin{matrix}\diagup Hal \\ \diagdown Hal\end{matrix} \quad \text{și} \quad Hal - S - S - Hal$$

Actualmente, în posesia rezultatelor analizei structurale directe a moleculei de S_2Cl_2, se optează în favoarea celei de a doua formule, cu parametri $d_{SS} = 2{,}05$ Å, $d_{SCl} = 1{,}99$ Å și $\measuredangle\, SSCl = 103°$.

22. In industria cauciucului clorura de sulf se întrebuinţează pentru vulcanizarea la rece (adică fără încălzire) a cauciucului, vulcanizare aplicată la fabricarea diferitelor obiecte mici de cauciuc. O importanţă mult mai mare o are vulcanizarea la cald, în jurul temperaturii de 150°, prin prezenţa sulfului elementar.

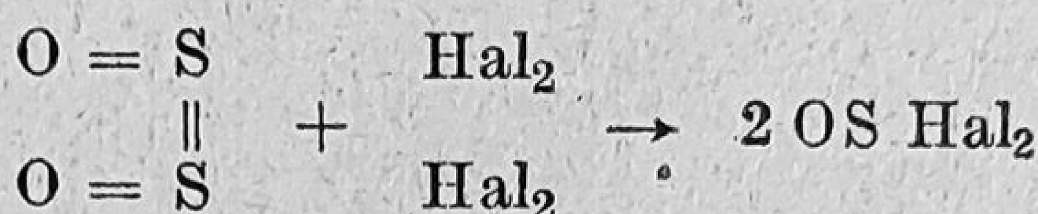
Esenţa însăşi a procesului de vulcanizare se rezumă în faptul că atomii sulfului unindu-se cu moleculele filiforme ale cauciucului, la legăturile duble dintre ele, parcă s'ar coase împreună. Rezultatul vulcanizării este că materialul de cauciuc crud, uşor şi lipicios, îşi pierde acest aspect şi se transformă în gumă elastică şi stabilă faţă de agenţii exteriori.

23. Dintre compuşii sulfului cu oxigenul, *suboxidul* de sulf (S_2O_2) se poate căpăta prin acţiunea descărcărilor electrice lente asupra unui amestec de SO_2 cu vapori de sulf, sub o presiune scăzută. Reacţia are loc într'adevăr după schema structurală următoare:



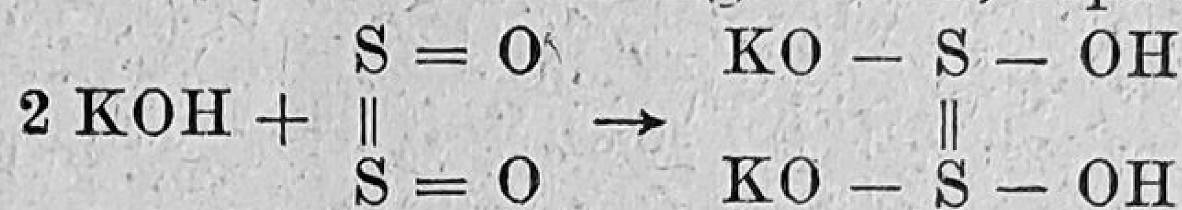
Produsul obţinut se prezintă ca un gaz incolor, care prin răcire în aer lichid se transformă în substanţă solidă roşie-portocalie, iar prin încălzire se descompune în SO_2 şi sulf. Necesitatea dublării formulei mai simple (SO) este o consecinţă mai ales a rezultatului analizei spectrului oxidului de sulf (Condrateva şi Condratev, 1940). Acest lucru se întâmplă şi în procesul reacţiei $SOCl_2$ sau $SOBr_2$ cu unele metale la temperaturi ridicate.

Oxidul de sulf se descompune uşor cu apa şi reacţionează foarte energic cu majoritatea metalelor, dar la temperaturi obişnuite nu este oxidat de către oxigenul molecular. De asemenea nu reacţionează cu oxidul de azot. Cu bromul şi clorul reacţia sa corespunde schemei:

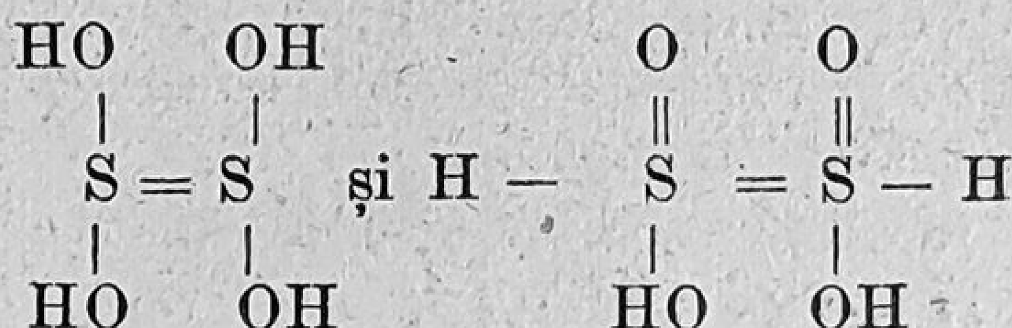


care are loc odată cu ruperea legăturii dintre ambii atomi de sulf.

24. Reacţia oxidului de sulf cu KOH decurge la rece, după cât se pare, după schema:



cu formarea sării de potasiu şi aşa numitului acid *sulfonilic* ($H_4S_2O_4$), care probabil poate exista sub 2 forme:



Mai există şi o altă reprezentare a constituţiei acidului sulfonilic după care acestuia i-ar corespunde formula foarte simplă H_2SO_2. In stare liberă el nu a fost izolat, totuşi au fost obţinuţi anumiţi produşi organici ai săi. Unul dintre aceştia, cunoscut sub numele de „rongalit", este un compus cu formaldehidă, cristalin (pt. t. 63°) de compoziţie $Na_2H_2S_2O_4 \cdot 2\,HCHO \cdot 4\,H_2O$, având întrebuinţare în vopsirea ţesăturilor ca reducător foarte puternic.

Incălzit la aer, sulful se aprinde la cca 360° şi arde cu o flacăre albastră, cu formare de *bioxid*, după reacţia:



$$S + O_2 = SO_2 + 71\ \text{kcal}$$

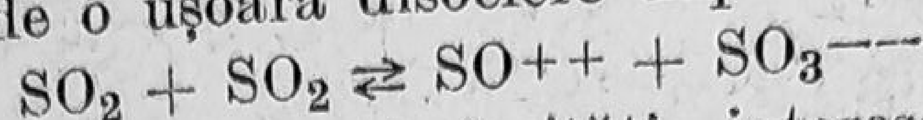
Bioxidul de sulf (sau *gazul sulfuros*) este un gaz incolor, cu miros caracteristic puternic, lăsând în gură un gust neplăcut, chiar printr'o inspirare cât de neînsemnată. Prin răcire până la — 10° se lichefiază şi sub — 73° se solidifică într'o masă albă cristalină. Solubilitatea sa în apă este foarte mare, alcătuind în condiţii normale cca 10% din greutate, ceea ce corespunde la 40 vol. gaz la 1 vol. apă.

In afară de marile cantităţi de SO_2 întrebuinţate în tehnică pentru

prepararea acidului sulfuric, acest gaz își găsește o aplicare directă în industriile de hârtie, textilă și alimentară, pentru conservarea fructelor și boabelor, cât și în lupta contra paraziților de pe corpul animalelor, la desinfectarea încăperilor. Pentru aceste scopuri, SO_2 se obține de obicei prin aprinderea sulfului.

25. Molecula SO_2 se caracterizează printr'o polaritate însemnată (lungimea dipolilor este egală cu 0,33 Å). Toți cei trei atomi ai săi se dispun în unghiurile unui triunghiu isoscel și nu în linie dreaptă, cu atomul de S la vârf. Distanța dintre nuclee $d_{SO} = 1{,}43$ Å și unghiul din vârf $\alpha = 120^0$.

26. Bioxidul de sulf lichid are constanta dielectrică $\varepsilon = 14$, fiind un foarte slab conducător al curentului electric. Electroconductibilitatea sa neînsemnată este determinată, după cât se pare, de o ușoară disociere după schema:



$$SO_2 + SO_2 \rightleftarrows SO^{++} + SO_3^{---}$$

Ca solvent, bioxidul de sulf posedă particularități interesante. De exemplu, hidracizii sunt practic insolubili în aceasta, pe când azotul liber e destul de solubil. In șirul Cl—Br—J solubilitatea halogenurilor de fosfor scade repede, iar aceea a halogenurilor de sodiu crește repede. Soluțiile celor din urmă sunt bune conducătoare de electricitate; majoritatea sărurilor sunt extrem de puțin solubile în SO_2 lichid (mai puțin de 0,1%). Acest lucru se întâmplă, după cât se pare și cu acizii liberi.

27. Gazul sulfuros, chiar și în mici concentrații, irită membranele mucoase. Inspirarea aerului care conține mai mult decât 0,2% SO_2, provoacă răgușeală, sufocare și o pierdere rapidă a cunoștinței. Otrăvirea cronică cu gaz sulfuros duce la pierderea poftei de mâncare, constipație și provoacă un proces de inflamație a căilor respiratorii. Cu toate acestea, e probabil că mici concentrații neînsemnate de SO_2 prezervă căile respiratorii de boli infecțioase.

Sensibilitatea individuală a oamenilor față de gazul sulfuros diferă mult, deoarece pe măsura deprinderii, ea scade vizibil. E interesant că plantele care suferă de obicei foarte mult de pe urma acțiunii gazului sulfuros, au și ele o sensibilitate foarte variată față de el. Astfel, dintre pomi, ea e mai mare pentru brazi și pini, mai mică la mesteacăn și stejar. Dintre flori, deosebit de sensibile față de SO_2 sunt trandafirii, iar dintre plantele cultivate cel mai rău suferă hrișca.

ca Gazul sulfuros e o substanță deosebit de activă chimic. Reacțiile sale eiracteristice se împart în trei grupe:

a) care au loc fără schimbarea valenței sulfului; *b*) legate de scăderea și *c*) care decurg din *creșterea* valenței.

Dintre procesele de primul fel fac parte, în primul rând, reacțiile gazului cu apa, ducând la formarea acidului sulfuros (H_2SO_3). Acesta, deși un acid de tărie mijlocie, se descompune totuși dând din nou SO_2 și H_2O. De aceea, într'o soluție apoasă a gazului sulfuros, are loc concomitent următorul echilibru:



$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_3{}' \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + SO_3{}''$$

Prezența constantă a unor cantități însemnate de gaz sulfuros nelegate chimic cu apa, determină mirosul puternic al soluțiilor de acid sulfuros. In stare anhidră, el nu a putut fi izolat.

Prin încălzirea soluțiilor de acid sulfuros, SO_2 se degajă și, ca urmare, echilibrul din sistemul de mai sus se deplasează mereu tot mai spre stânga. Prin fierberea soluției se poate ajunge la eliminarea completă a SO_2. Din contra, prin adăugarea unei baze, tot sistemul echilibrului se deplasează spre dreapta (ca urmare a legăturii ionilor de $H^{\cdot}$), iar lichidul care conține acum sărurile respective ale acidului sulfuros (numite *sulfuroase*) încetează de a mai mirosi a gaz sulfuros.

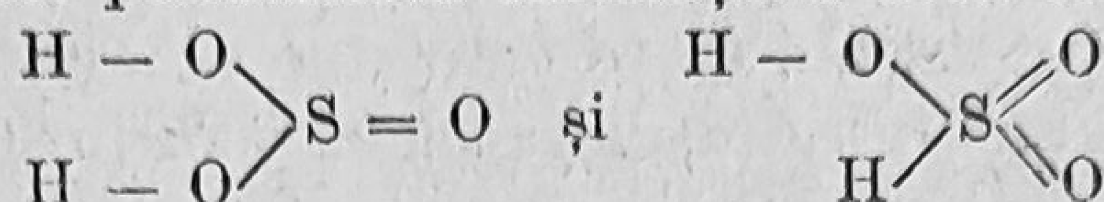
Fiind bibazic, acidul sulfuros dă două feluri de săruri: *sulfiți* (neutre) și

sulfiți acizi (bisulfți). Dat fiind că ionii de SO_3'' și HSO_3' sunt ei înșiși incolori și unele și altele sunt în majoritatea cazurilor substanțe cristaline incolore. Toate sărurile acide ale H_2SO_3 sunt destul de solubile în apă. Unele din ele, la fel cu acidul sulfuros, sunt cunoscute numai în soluție. Dimpotrivă, imensa majoritate a sărurilor neutre ale H_2SO_3 sunt aproape insolubile în apă. Dintre compușii metalelor comune se disolvă bine numai sulfiții de sodiu și de potasiu.

28. Căldura de hidratare a gazului sulfuros este abia 0,7 kcal/mol-gram SO_2, iar echilibrul dintre forma anhidră și cea hidratată a proporției aflate în soluție se determină la temperatura obișnuită astfel:

$$[SO_2][H_2O]/[H_2SO_3] = 16.$$

29. Acidul sulfuros se remarcă prin următoarele constante de disociere: $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ și $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ și se admite posibilitatea existenței a două structuri:

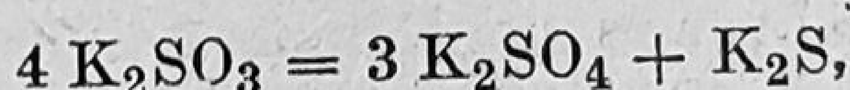


Probabil, prima formulă corespunde acidului și celei mai mari părți a sărurilor sale, cea de a doua corespunde unor anumite săruri (de metale mai puțin active) și multor derivați organici. Aceasta din urmă este foarte probabilă de asemenea pentru sărurile acide (Sârchin și Gurianova, 1947). Ionul de SO''_3 se prezintă ca un tetraedru cu atomul de S în vârf, structura sa caracterizându-se prin parametrii următori:

$$d_{SO} = 1,39\ Å; \quad h = 0,51\ Å.$$

30. In tehnică, sărurile H_2SO_3 se obțin de obicei prin reacția SO_2 cu hidroxizii sau cu sărurile carbonice ale metalelor respective într'un mediu apos. O importanță practică are, printre ele, sulfitul acid (bisulfitul) de calciu, cunoscut numai în soluție $[Ca(HSO_3)_2]$ și întrebuințat în mari proporții în industria celulozei, sub denumirea de „leșie bisulfitică". $NaHSO_3$, cristalizează sub formă de mici prisme incolore și se întrebuințează la vopsirea țesăturilor. Na_2SO_3 este utilizat în fotografie (pentru stabilizarea revelatorului și fixatorului) și în medicină (ca antiseptic).

31. Prin calcinare, sulfiții metalelor mai active se descompun cam la 600° cu formarea concomitentă a sărurilor respective ale acizilor sulfhidric și sulfuric, de exemplu după reacția:



$$4\ K_2SO_3 = 3\ K_2SO_4 + K_2S,$$

al cărei proces e analog formării percloraților și clorurilor, prin încălzirea cloraților.

32. Prin încălzirea sulfiților acizi de Na sau de K are loc desprinderea apei cu formarea sării corespunzătoare acidului *pirosulfuros* ($H_2S_2O_5$), necunoscut în stare liberă:

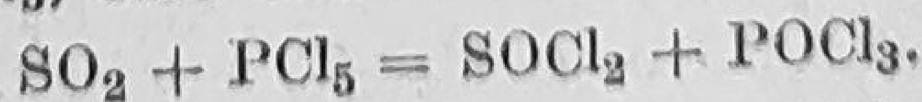


$$2\ KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O.$$

Aceeași sare poate fi obținută sub formă de cristale solide, incolore și solubile cu încetul în apă, pe calea saturării cu gaz sulfuros a soluției de $KHSO_3$. Sub denumirea de „metabisulfit" de potasiu, ea are aplicațiuni în fotografie și la vopsitul țesăturilor.

33. Dintre procesele ce nu sunt însoțite de modificarea valenței sulfului, o mare importanță practică pentru diferite substanțe organice o au nenumăratele reacții de adiție ale: SO_2, H_2SO_3 cât și a sărurilor lor. In particular, acest fapt se referă la numeroși coloranți; produsele rezultate din adiție sunt fie incolore, fie slab colorate. Pe aceasta se bazează utilizarea SO_2 (de obicei în soluție) pentru înălbirea lânei, mătasei, penelor, etc., materiale care nu rezistă la înălbirea cu oxidanți puternici.

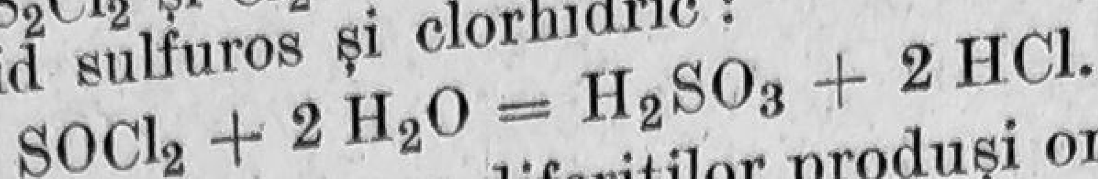
34. Din reacțiile ce decurg fără schimbare de valență a sulfului, face parte de asemenea reacția SO_2 cu pentaclorura de fosfor, când se formează *clorura de tionil* ($SOCl_2$) și oxiclorura de fosfor $POCl_3$, care este în cazul dat un produs auxiliar:



$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Clorura de tionil mai poate fi obținută și prin acțiunea Cl_2O cu sulful ($Cl_2O + S = SOCl_2$) sau a SO_3 cu SCl_2 ($SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$). Ea este un lichid incolor, cu miros puternic, solidificându-se la − 101° și fierbând la + 76°. Continuând încălzirea ei, se ajunge

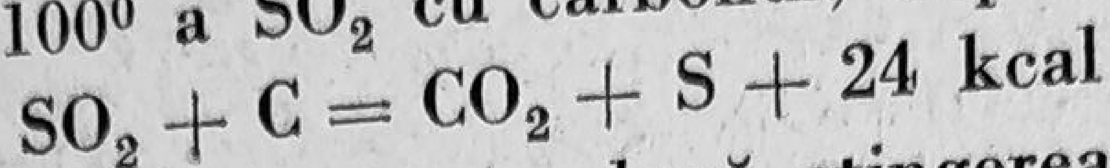
la descompunerea în SO_2, S_2Cl_2 şi Cl_2. Prin acţiunea apei, clorura de tionil se descompune complet cu formare de acid sulfuros şi clorhidric :



$$SOCl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_3 + 2\,HCl.$$

In industrie el e întrebuinţat la prepararea diferiţilor produşi organici artificiali : coloranţi, preparate farmaceutice, etc. In afară de $SOCl_2$ este cunoscut, printre compuşi de acest fel, SOF_2 incolor (pct. de topire — 129°, pct. de fierbere — 44°) şi $SOFCl$ (pct. de topire — 139° şi pct. de fierbere + 12°), cât şi $SOBr_2$ portocaliu (pct. de topire — 52°, de fierbere + 138°).

Procesele chimice însoţite de o *scădere* a valenţei sulfului sunt relativ puţin caracteristice pentru gazul sulfuros. Dintre ele, de o importanţă practică mai este reducerea la 1100° a SO_2 cu carbonul, după reacţia :

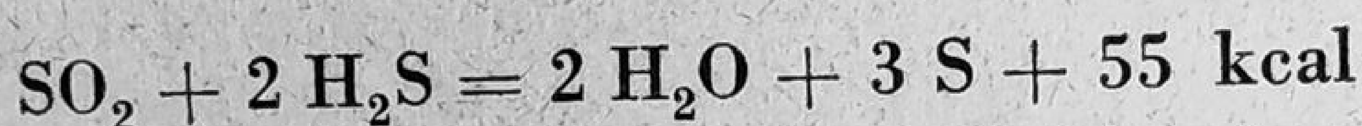


$$SO_2 + C = CO_2 + S + 24 \text{ kcal}$$

Deoarece procesul însuşi este exotermic, după atingerea unei temperaturi iniţiale necesare nu mai este nevoie să se continue încălzirea. Reacţia de mai sus are o aplicaţie în separarea sulfului din gazele rezultate în uzinele metalurgice la tratarea minereurilor sulfuroase.

35. Deşi aceste gaze conţin în medie abia 5% bioxid de sulf, totuşi acesta poate fi separat din ele, gazele fiind trecute în prealabil, după ce au fost răcite şi purificate de praf, printr'o soluţie de săruri de aluminiu, sulfiţi şi sulfiţi acizi. O atare soluţie absoarbe bine bioxidul de sulf la rece, separându-l din nou prin încălzire. Rolul sărurilor de aluminiu se reduce la ridicarea acidităţii mediului prin încălzire, pe socoteala creşterii puternice a hidrolizei lor.

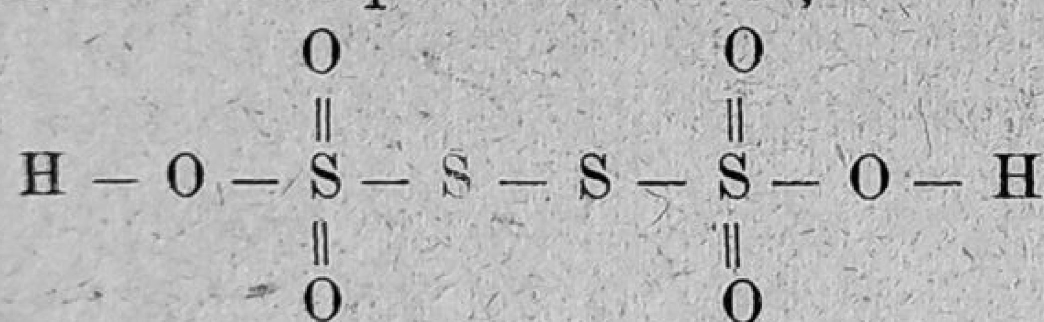
Un alt caz interesant îl constitue reacţia SO_2 cu hidrogenul sulfurat, după ecuaţia :



$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S + 55 \text{ kcal}$$

Această reacţie merge dela sine în condiţii obişnuite şi cu o viteză remarcabilă în prezenţa unor urme (adică a unor foarte mici cantităţi) de apă.

36. In prezenţa unor mari cantităţi de apă, reacţia dintre SO_2 şi H_2S devine mult mai complicată : în afară de sulful liber se mai formează şi un amestec de acizi, de o formulă generală : $H_2S_x O_6$ (unde $x = 3...6$) numiţi acizi *politionici*, atomii de sulf fiind legaţi aici unul de altul şi formând un lanţ (fig. 155). Ca exemplu referitor la acest fapt, acidului tetrationic îi corespunde constituţia :



```
        O               O
        ||              ||
H — O — S — S — S — S — O — H
        ||              ||
        O               O
```

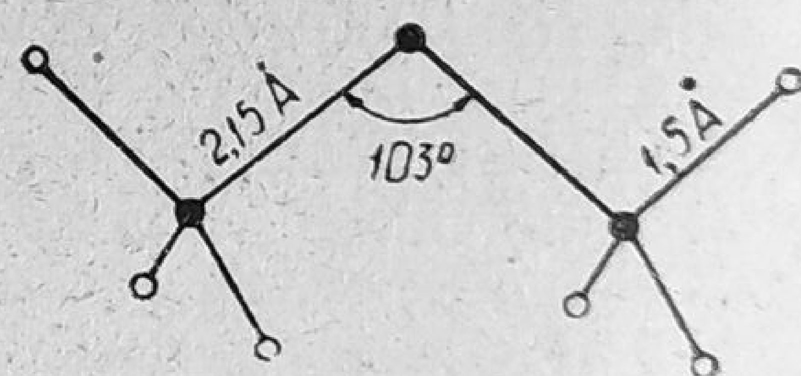
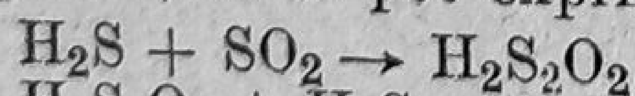


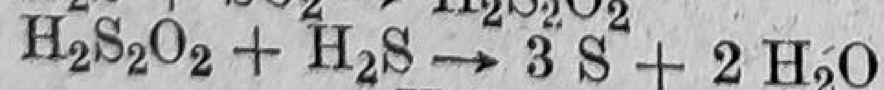
Fig. 155. — Structura ionului $S_3O_6^{2-}$

Toţi acizii politionici sunt relativi nestabili, fiind cunoscuţi numai într'o soluţie apoasă, în care sunt puternic disociaţi. Dimpotrivă, unele din sărurile lor pot fi obţinute în stare cristalină. Toate sunt uşor solubile în apă, dar insolubile în alcool.

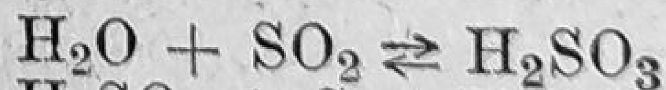
37. Reacţia dintre SO_2 şi H_2S în mediu apos duce la apariţia unui număr de procese separate, ce se pot exprima prin relaţiile următoare :



$$H_2S + SO_2 \rightarrow H_2S_2O_2$$



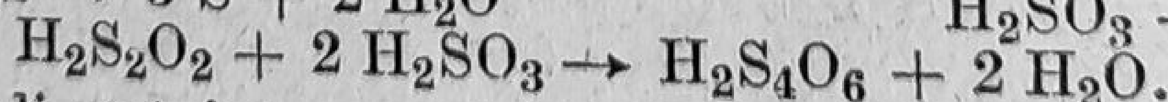
$$H_2S_2O_2 + H_2S \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O$$



$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3$$

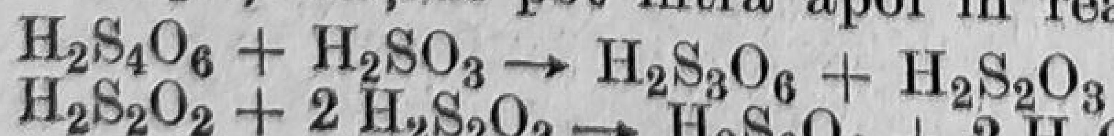


$$H_2SO_3 + S \rightleftarrows H_2S_2O_3$$

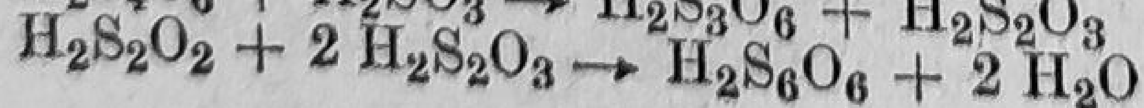


$$H_2S_2O_2 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow H_2S_4O_6 + 2\,H_2O.$$

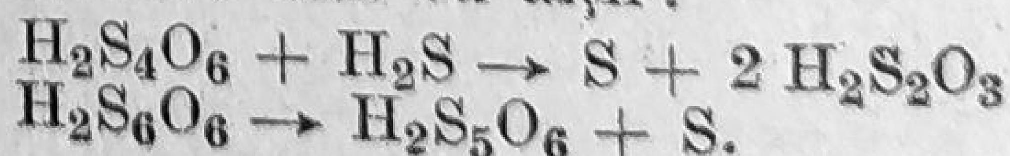
Aceşti compuşi iniţiali pot intra apoi în reacţii secundare unii cu alţii :



$$H_2S_4O_6 + H_2SO_3 \rightarrow H_2S_3O_6 + H_2S_2O_3$$



$$H_2S_2O_2 + 2\,H_2S_2O_3 \rightarrow H_2S_6O_6 + 2\,H_2O$$



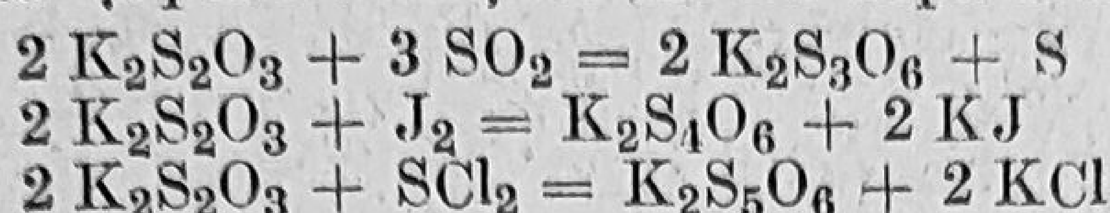
$$H_2S_4O_6 + H_2S \rightarrow S + 2\,H_2S_2O_3$$



$$H_2S_6O_6 \rightarrow H_2S_5O_6 + S.$$

După cum se vede din cele arătate, rolul fundamental în procesele examinate se atribue formării intermediare a acidului *tiosulfuros*, necunoscut în stare izolată ($H_2S_2O_2$). Trebue remarcat că ipoteza formării acizilor politionici, aşa cum s'a arătat mai sus, nu este singura posibilă.

38. Acizii politionici separaţi pot fi obţinuţi de obicei din sărurile lor de potasiu, dacă sunt descompuse cu o cantitate determinată a unui acid oarecare, în care caz se formează o sare de potasiu greu solubilă (de exemplu $HClO_4$). Ca materie primă, în general, pentru obţinerea politionaţilor de potasiu, serveşte tiosulfatul său, $K_2S_2O_3$. Reacţiunea formării tri-, tetra- şi pentationaţilor are loc după ecuaţiile :



$$2\,K_2S_2O_3 + 3\,SO_2 = 2\,K_2S_3O_6 + S$$
$$2\,K_2S_2O_3 + J_2 = K_2S_4O_6 + 2\,KJ$$
$$2\,K_2S_2O_3 + SCl_2 = K_2S_5O_6 + 2\,KCl$$

Hexationatul se produce prin reacţia $K_2S_2O_3$ cu KNO_2, într'un mediu foarte clorurant şi la temperaturi scăzute. Obţinerea tetra- şi pentationatului poate rezulta lesne şi direct din amestecul acizilor politionici, aflaţi în reacţiile dintre SO_2 şi H_2S. După filtrarea sulfului, se adaugă în lichid CH_3COOK şi se supune cristalizării. Astfel se elimină mai întâi $K_2S_4O_6$ (cristale prismatice), apoi $K_2S_5O_6$ (cristalele cu aspect de solzi). Există dovezi asupra probabilităţii formării de politionaţi cu $x > 6$.

39. Ceva mai deosebit decât acizii politionici examinaţi mai sus, este cazul acidului *ditionic* ($H_2S_2O_6$), cunoscut tot numai în soluţii. El nu este însă niciodată de găsit printre produşii reacţiei dintre SO_2 şi H_2S, el fiind preparat în mod obişnuit din sarea de mangan. In această preparaţie el se produce (împreună cu $MnSO_4$), prin trecerea gazului sulfuros prin apa ce conţine hidratul bioxidului de mangan într'o cantitate determinată. Reacţia decurge astfel :



$$MnO_2 + 2\,SO_2 = MnS_2O_6$$

După descompunerea ei prin substituţie de $Ba(OH)_2$, în soluţia astfel formată pot fi izolate cristale incolore de $BaS_2O_6 \cdot 2\,H_2O$. Apoi printr'o acţiune de H_2SO_4 într'o cantitate determinată, se obţine uşor o soluţie de acid ditionic liber. Dacă se încearcă o concentrare a lui puternică se va ajunge totuşi la o descompunere, după ecuaţia :



$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2.$$

Faţă de oxidanţi, acidul ditionic este mult mai stabil decât ceilalţi membri ai seriei. Sărurile sale, în cea mai mare parte cristalizează bine, fiind toate uşor solubile în apă. Constituţia acidului ditionic a fost stabilită pentru prima dată de către Mendeleev (în 1870).

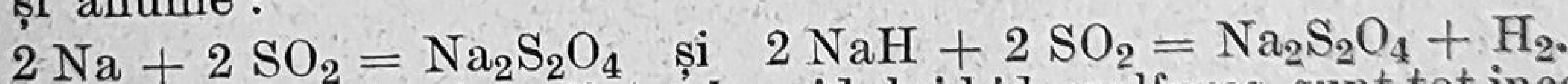
40. Prin acţiunea hidrogenului născând (Zn + acid) asupra unei soluţii puternic răcite de $NaHSO_3$, se formează sarea de sodiu a acidului *hidrosulfuros* ($H_2S_2O_4$), necunoscută încă în stare liberă :



$$2\,NaHSO_3 + 2\,H = Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

După o precipitare a ionilor de zinc cu ajutorul NaOH şi cu o adăugare de NaCl în filtrat, se poate separa un cristal hidratat, incolor, de compoziţie $Na_2S_2O_4 \cdot 2\,H_2O$. Deoarece sarea apoasă se oxidează lesne la aer, ea este deshidratată printr'o încălzire cu alcool. Hidrosulfitul de sodiu, anhidru, care e relativ stabil, este uşor solubil în apă, fiind întrebuinţat la colorarea ţesăturilor ca oxidant puternic.

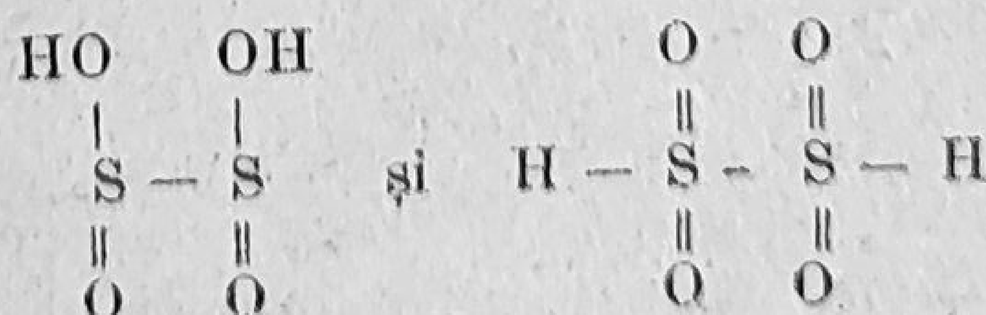
41. Hidrosulfitul de sodiu poate fi de asemenea obţinut prin reducerea catodică a $NaHSO_3$. Dintre celelalte procedee este interesantă reacţia SO_2 cu sodiul metalic şi hidrura sa, şi anume :



$$2\,Na + 2\,SO_2 = Na_2S_2O_4 \quad \text{şi} \quad 2\,NaH + 2\,SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2.$$

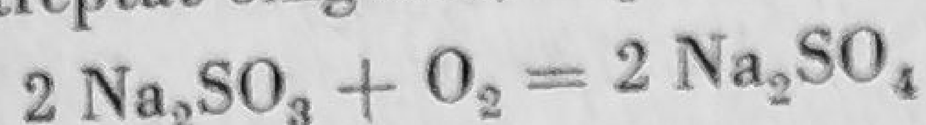
La fel cu $Na_2S_2O_4$ şi alte săruri studiate ale acidului hidrosulfuros, sunt tot incolore, cristalizează bine, se disolvă uşor în apă (cu excepţia CaS_2O_4) şi sunt caracterizate prin însuşiri reducătoare. In soluţie şi sub formă de cristali hidrataţi, sunt toate extrem de nestabile.

$H_2S_2O_4$ liber este un acid de tărie mijlocie ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$), foarte nestabil, descompunându-se treptat chiar şi în soluţii foarte diluate. Structura sa moleculară corespunde, ca şi în cazul acidului sulfuros, posibilităţii existenţei, după cât se pare, a două forme :



Există de asemenea și alte ipoteze (mai puțin probabile) ale constituției $H_2S_2O_4$, cu care formula ar fi în acord și cu o funcție deosebită a ambilor atomi de sulf.

Reacțiile mai caracteristice pentru compușii sulfului tetravalent sunt legate de *sporirea* valenței sale. Chiar acidul sulfuros cât și sărurile sale sunt *reducători puternici*, având ca atare o largă întrebuințare practică. Soluțiile lor, stând în aer, alipesc treptat oxigenul, după reacția :



$$2\,Na_2SO_3 + O_2 = 2\,Na_2SO_4$$

Incomparabil mai repede (în practică instantaneu) are loc oxidarea acidului sulfuros cât și a sulfiților prin acțiunea unor oxidanți ca $KMnO_4$, Br_2, J_2, etc. In rezultatul oxidării se formează astfel și acidul sulfuric sau sărurile sale.

42. Oxidarea soluțiilor de H_2SO_3, cât și a sărurilor sale de către oxigenul din aer este însoțită de o radiație ultravioletă de lungime de undă cam de 2200 Å, proces care probabil este o reacție ciclică (VII, § 2, 6), în care apariția lanțurilor este într'o strânsă legătură cu o influență catalitică a impurităților conținute în apă. In acest sens pledează și faptul că vitesa oxidării devine cu atât mai mică, cu cât apa de disolvare e cât mai scrupulos purificată. Din contra, prin adăugarea în soluție a unor urme de săruri de Fe, Cu etc., vitesa oxidării crește mult. Pe de altă parte, oxidarea sulfiților de către oxigenul din aer poate fi redusă aproape la zero prin adăugarea în soluție a unor neînsemnate cantități de alcool, glicerină, $SnCl_2$, etc. Oprirea oxidării unor substanțe de către oxigenul atmosferic, cu ajutorul adăugirii unor mici cantități de alte substanțe, poartă numele de „*cataliză antioxidantă*". Acest fenomen este utilizat în practică la producerea unor preparate organice.

43. Dintre procesele separate ale oxidării acidului sulfuros, merită o atenție specială reacția sa cu HJO_3, care permite să se observe demonstrativ dependența vitesei reacției chimice de concentrații. Sumar ea poate fi exprimată prin următoarea ecuație :



$$HJO_3 + 3\,H_2SO_3 = 3\,H_2SO_4 + HJ.$$

De fapt reacția are loc astfel pe cale directă, numai în primul moment ; după apariția HJ în soluție, au loc paralel următoarele procese :



$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

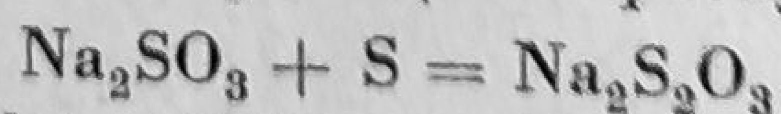


$$3\,J_2 + 3\,H_2SO_3 + 3\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 6\,HJ.$$

Din ultimele două reacții, a doua se petrece mai repede decât prima. De aceea iodul liber poate apare în soluție abia după oxidarea deplină a acidului sulfuros. Acest moment se poate stabili la apariția unei colorații albastre grație amidonului adăugat în soluție.

Reacția examinată e interesantă din multe puncte de vedere. Inainte de toate, ea ne dă un exemplu minunat al reacției ciclice ce se petrece în soluție (VII, § 2, 6), procesul din prima ecuație alcătuind un ciclu, iar procesele din cele două ecuații următoare având loc din desvoltarea acestuia. Ca un bun exemplu al unei reacții autocatalitice (VII, § 1, 13) poate servi apoi ionul de J", format în cursul reacției, deoarece el grăbește tot procesul (ceea ce se poate ușor verifica adăugându-se în amestec puțină soluție de KJ). In sfârșit, mai e ușor de urmărit, prin ea, acțiunea așa zișilor catalizatori de inhibiție, care adăugați în mici cantități diminuiază substanțial vitesa reacției. Un astfel de catalizator de inhibiție este $HgCl_2$, care prin adăugarea lui în amestec micșorează în mod vizibil vitesa procesului.

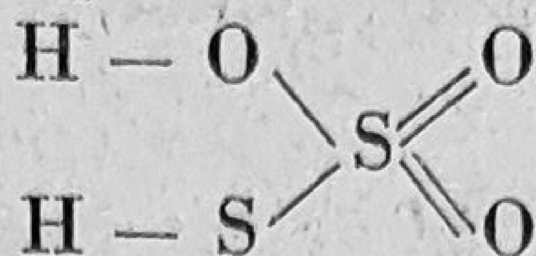
Impreună cu oxigenul, sulfiții pot de asemenea alipi sulful, trecând astfel în săruri ale acidului *tiosulfuric* (sau *hiposulfuros*) după reacția :



$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

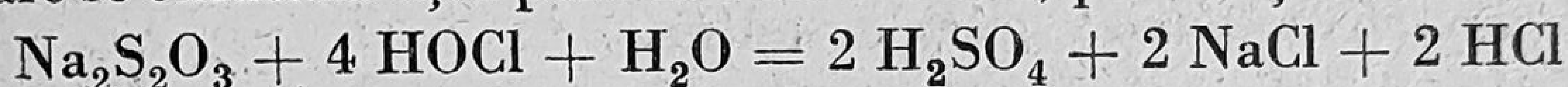
Ca și în cazul oxigenului, alipirea se face încet, iar pentru obținerea *tiosulfaților* (sau *hiposulfiților*) amestecul în chestiune trebue supus fierberii.

Acidului tiosulfuric îi corespunde următoarea formulă de structură;



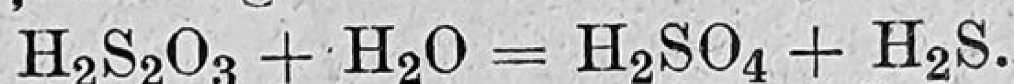
După cum se vede aici, ambii atomi de sulf au o valență diferită (+6 și —2). Acest lucru trebue avut în vedere la alcătuirea egalităților reacțiilor ce au loc în prezența de $H_2S_2O_3$ sau a sărurilor lui.

In stare liberă acidul tiosulfuric nu este stabil, iar prin eliminare (pe calea acidulării soluțiilor sărurilor) el se descompune în acid sulfuros și sulf. Dimpotrivă, multe săruri de ale sale (din ele sunt cunoscute numai cele neutre) sunt foarte stabile. După cum e logic, ele sunt incolore și ușor solubile în apă. O importanță practică mai mare are, printre ele, sarea de sodiu, ce există în comerț sub formă de cristal hidratat, topindu-se la 48,5°, cu compoziția $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ (așa zisul *hiposulfit*) și care este întrebuințat în special în fotografie (ca fixator), în medicină (în tratamentul eczemelor) și în industria coloranților (pentru a se îndepărta excesul de acid hipocloros servind la înălbire). Ultima aplicare este în legătură cu însușirile reducătoare ale tiosulfatului, care se oxidează ușor până la acid sulfuric, prin acțiunea acidului HOCl:



$$Na_2S_2O_3 + 4\,HOCl + H_2O = 2\,H_2SO_4 + 2\,NaCl + 2\,HCl$$

44. Dacă se introduce în acid clorhidric fierbinte o soluție de tiosulfat, turnată picătură cu picătură, atunci are loc descompunerea acidului tiosulfuric, dar nu în H_2SO_3 și sulf, ci în acid sulfuric și hidrogen sulfurat. Procesul are loc după ecuația:



$$H_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + H_2S.$$

Această reacție, care se rezumă la desfacerea hidrolitică a moleculei de acid tiosulfuric, este interesantă ca o confirmare indirectă a formulei structurale arătate mai sus.

45. Din punctul de vedere al chimismului său, metoda obținerii tiosulfatului pe calea reacției alcaliilor asupra sulfului este interesantă de observat. Ea decurge în prim stadiu printr'o oxidare și reducere simultană a sulfului, analoagă în principiu cu reacțiile respective ale halogenilor:



$$3\,S + 6\,NaOH = Na_2SO_3 + 2\,Na_2S + 3\,H_2O.$$

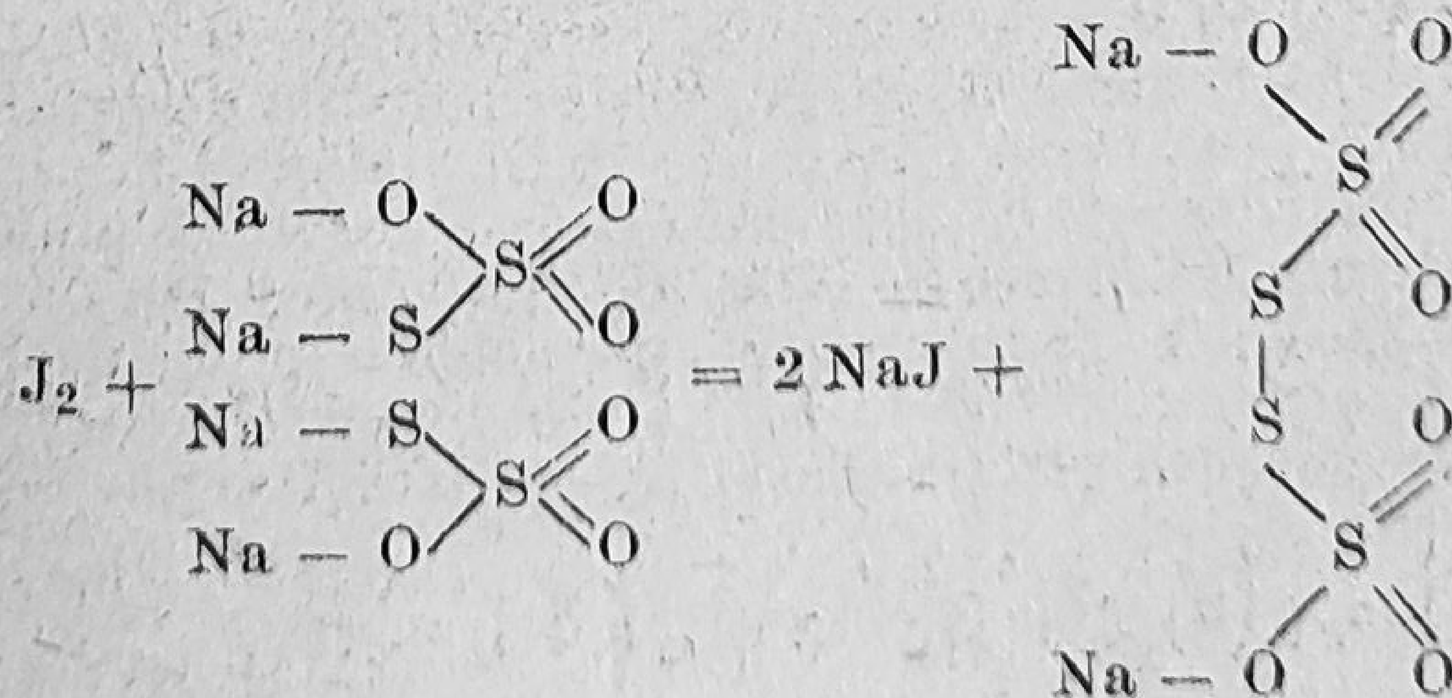
Găsindu-se în exces, sulful se unește apoi cu Na_2SO_3 și dă tiosulfat. Totuși are loc paralel și formarea polisulfurilor de sodiu, care dau soluției o coloare galbenă. Pentru distrugerea lor cu o trecere în tiosulfați se întrebuințează SO_2 până ce coloarea galbenă a lichidului dispare.

46. O altă metodă interesantă pentru obținerea tiosulfatului, pe cale directă, se bazează pe o reacție directă dintre SO_2 și H_2S în mediu alcalin. Dacă acest amestec intim de gaze este trecut printr'o soluție de NaOH până la neutralizarea ei se formează tiosulfat, după ecuația:



$$4\,SO_2 + 2\,H_2S + 6\,NaOH = 3\,Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O.$$

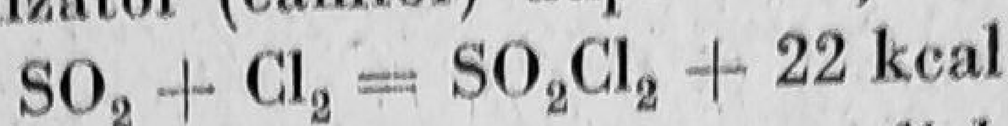
47. Asemenea acidului hipocloros, alți *oxidanți* puternici (Cl_2, Br_2 etc.) oxidează tiosulfatul până la acid sulfuric și sărurile sale. Invers, oxidarea tiosulfatului are loc tocmai cu formarea sărurilor acidului *tetrationic*, în cazul oxidanților relativ slabi, în particular cu iod:



Ultima reacţie are o foarte mare importanţă pentru chimia analitică, deoarece serveşte ca bază uneia dintre cele mai însemnate şi precise metode de analiză volumetrică, *iodometria*.

Procesele care duc la creşterea valenţei sulfului în SO_2 au loc cu o mai mare greutate decât în cazul acidului sulfuros şi a sărurilor sale. Mai importantă printre asemenea reacţii ar fi aceea dintre gazul sulfuros şi clor, ca şi în special a acestuia cu oxigenul.

Cu clorul, gazul sulfuros se combină direct sub influenţa luminii solare, sau în prezenţa unui catalizator (camfor) după reacţia :



$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 + 22 \text{ kcal}$$

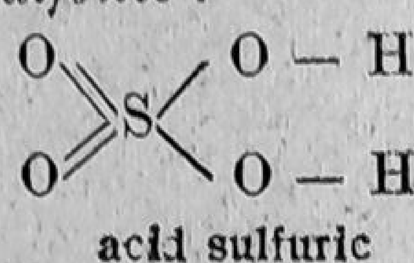
cu formarea *clorurii de sulfuril*, care se prezintă ca un lichid incolor, cu miros puternic, fierbând la + 69° şi solidificându-se la — 54°. Apa rece acţionează încet asupra clorurii de sulfuril, pe când cea fierbinte o descompune repede cu formarea acidului clorhidric şi sulfuric, după schema :



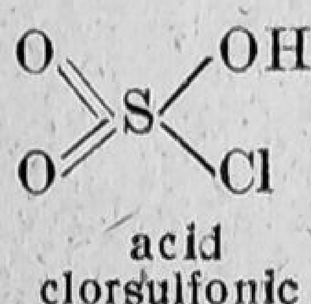
$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl$$

Substanţele care dau cu apa un amestec de acid halogenat cu un alt acid oarecare se numesc *halogeno-anhidridele* acidului din urmă. Clorura de sulfuril este prin urmare *cloranhidrida* acidului sulfuric.

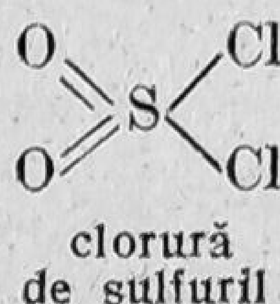
48. Dacă clorura de sulfuril poate fi considerată ca un acid sulfuric, în care ambii hidroxili au fost înlocuiţi cu clor, înseamnă că produsul înlocuirii numai a unuia dintre ei va fi acidul *clorsulfonic* :



acid sulfuric



acid clorsulfonic



clorură de sulfuril

Acidul clorsulfonic este un lichid incolor, fumegând puternic la aer, cu miros puternic (punct de topire — 80°, punct de fierbere 155°, cu descompunere parţială în SO_2Cl_2 şi H_2SO_4), reacţionând violent cu apa, după reacţia :



$$SO_2\,(OH)Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl.$$

El se obţine de obicei prin acţiunea acidului clorhidric gazos asupra unei soluţii de SO_3 în acid sulfuric concentrat. Reacţia se petrece astfel :



$$SO_3 + HCl = SO_2(OH)Cl.$$

Acidul clorsulfonic are diverse întrebuinţări ca fumigen, iar împreună cu clorura de sulfuril la sinteza unor anumite substanţe organice.

49. Compuşii respectivi bromuraţi şi ioduraţi ai acidului clorsulfonic, cât şi ai clorurii de sulfuril, nu sunt cunoscuţi, dimpotrivă compuşii fluoraţi au fost bine studiaţi. *Fluorura de sulfuril* se formează printr'o reacţie directă între SO_2 şi F_2, totuşi pentru amorsarea reacţiei trebue să i se dea un impuls (de exemplu prin introducerea unui fir de platină, incandescentă, în amestecul de gaze). Fluorura de sulfuril se prezintă ca un gaz incolor, lichefiindu-se la — 52° şi solidificându-se la — 120°. Din punct de vedere chimic, SO_2F_2 este destul de inert : astfel nu reacţionează nici cu apa (chiar la 140°), nici cu sodiul metalic topit. In schimb, cu o soluţie alcalină, SO_2F_2 se descompune destul de rapid. Solubilitatea sa în apă nu este relativ prea mare (aprox. 1 : 10 în volume), în alcool e mult mai mare (3 : 1 în volume). Se mai cunoaşte de asemenea o oxihalogenură a sulfului amestecată, de compoziţie SO_2ClF (temp. de topire — 125°, de fierbere + 7°).

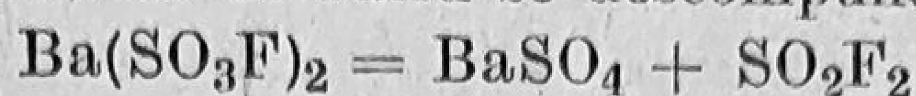
50. *Acidul fluorsulfonic* se prezintă ca un lichid mobil, incolor, cu greutatea specifică 1,7, fumegând la aer şi fierbând la 163° (cu o descompunere apreciabilă de SO_2F_2 şi H_2SO_4). El se obţine lesne prin reacţia dintre SO_3 şi HF. Reacţia $SO_2(OH)F$ cu apa duce la ecuaţia de echilibru :



$$SO_2\,(OH)\,F + H_2O \rightleftarrows SO_2\,(OH)_2 + HF.$$

Din această cauză într'un amestec de HF și H_2SO_4 concentrate sunt totdeauna conținute cantități însemnate de $SO_2(OH)F$. In absența totală a umidității, acidul fluorsulfonic nu are acțiune asupra sticlei cât și a majorității metalelor, dar reacționează energic cu multe alte substanțe organice.

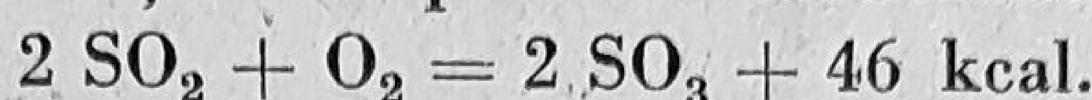
In opoziție cu $SO_2(OH)Cl$, se cunosc săruri ale acidului fluorsulfonic cu multe metale și care sunt toate ușor solubile în apă. Dintre ele compușii cu Na și K sunt foarte stabili la încălzire, pe când *fluorsulfonatul* de bariu se descompune ușor, conform ecuației:



$$Ba(SO_3F)_2 = BaSO_4 + SO_2F_2$$

și care reacție poate servi ca o metodă ușoară pentru obținerea fluorurii de sulfuril.

Și mai greu decât cu clorul are loc combinarea SO_2 cu oxigenul, deși prin ea însăși această reacție este puternic exotermică:



$$2\ SO_2 + O_2 = 2\ SO_3 + 46\ \text{kcal}.$$

Procesul decurge cu o vitesă suficientă numai în prezența catalizatorilor, iar printr'o aprindere directă la aer a sulfului, doar câteva procente din cantitatea luată trec în SO_3.

Prin condensarea vaporilor *trioxidului de sulf* se formează o masă incoloră, asemănătoare cu ghiața. Această formă α a SO_3 se topește la $+17^0$ și fierbe la 45^0. E stabilă numai peste 25^0, iar sub această temperatură trece treptat sub forma β. Ultima se prezintă sub aspectul unor cristale albe mătăsoase, sublimând prin încălzire până la 50^0. Ambele modificări sunt extrem de higroscopice și fumegă puternic la aer.

Trioxidul de sulf se caracterizează prin însușiri oxidante destul de puternice: fosforul în contact cu el se aprinde, iar din iodura de potasiu se elimină iodul liber, etc. Pe de altă parte el este o *anhidridă acidă* și prin reacție cu apa dă acidul sulfuric. Formarea acestuia din urmă din *anhidrida sulfurică* (SO_3) și apă este însoțită de o mare degajare de căldură:



$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4 + 19\ \text{kcal}$$

51. Molecula de SO_3 se prezintă ca un triunghiu plan cu atomul de sulf în centru (d_{SO}= 1,43 Å) și nu are un dipol constant. In stare solidă, pentru forma α este caracteristică o rețea compusă din molecule inelare de $(SO_3)_3$ reunite, iar pentru forma β din înlănțuiri de $(SO_3)_n$. In stare gazoasă, anhidrida sulfurică este monomoleculară. Disocierea sa termică (în SO_2 și O_2) începe cam la 450°, iar la 1000° reacția e completă.

52. Prin acțiunea sulfului pulverizat asupra SO_3 lichid, purificat scrupulos chiar și de urme de apă, se depun cristale albastre de *sesquioxid de sulf* (S_2O_3), putând fi purificate de excesul de anhidridă sulfurică prin decantarea acesteia din urmă. Acest oxid este foarte nestabil, descompunându-se și singur, iar cu apa chiar instantaneu, cu eliminare de sulf. După constituția sa ar putea fi socotit ca anhidridă a acidului hidrosulfuros, totuși legătura de înrudire dintre ambii acizi nu a putut fi stabilită deocamdată.

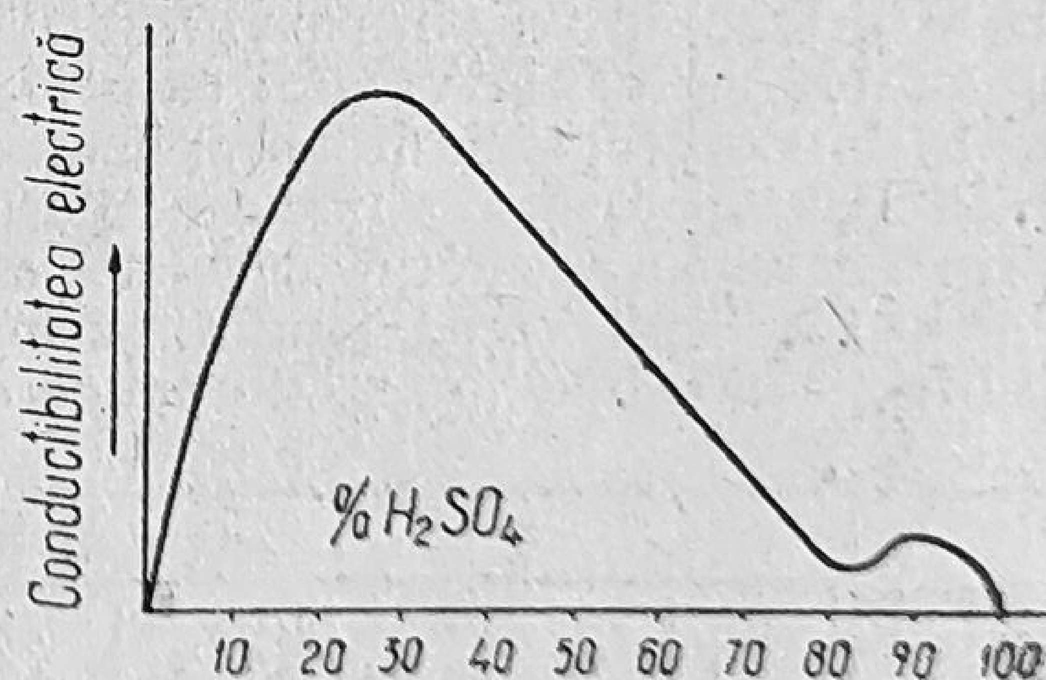


Fig. 156. — Conductibilitatea electrică a soluțiilor de acid sulfuric.

H_2SO_4 chimic pur se prezintă ca un lichid uleios, incolor, închegându-se într'o masă cristalină la $+10^0$. Acidul concentrat din comerț are de obiceiu greutatea specifică 1,84, conținând cam 98% H_2SO_4. Trecerea sa în stare solidă are loc la temperaturi destul de joase.

Disolvarea acidului sulfuric concentrat în apă este însoțită de o foarte mare degajare de căldură (până la 22 cal la moleculă gram de H_2SO_4) și de o oarecare micșorare a volumului sistemului.

Acidul sulfuric de 100% (așa zis *monohidrat*), liber de impurități, nu conduce aproape deloc curentul electric. Dimpotrivă, soluțiile sale apoase sunt bune conducătoare de electricitate. După cum se poate vedea din fig. 156, conductibilitatea electrică maximă o posedă soluția de aprox. 30% H_2SO_4. Minimul de pe curbă, corespunde unui hidrat de compoziție : $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Acidul sulfuric concentrat atrage energic umiditatea și de aceea este des întrebuințat la deshidratarea (uscarea) gazelor. El absoarbe apa din multe substanțe organice, care conțin oxigen și hidrogen, proces utilizat de multe ori în tehnică.

Deci, de acest fapt (cât și de proprietățile sale oxidante) este legată acțiunea sa destructivă asupra țesuturilor animale și vegetale. In cazul când atinge pielea sau hainele, în timpul mânipulării sale, acidul sulfuric trebue îndepărtat imediat, spălând locul cu o mare cantitate de apă, iar locul atins e bine să fie înmuiat într'o soluție diluată de amoniac. La sfârșit se spală iar cu apă curată.

Acidul sulfuric concentrat este un oxidant destul de puternic, mai ales la cald. Astfel el oxidează până la halogenii liberi HJ și în parte HBr (dar nu HCl), carbonul până la CO_2, iar sulful până la SO_2. Exact la fel el oxidează diferite metale (de exemplu Cu, Hg), pe când aurul și platina sunt stabile față de el sub orice concentrații și temperaturi. Foarte important în practică este și faptul că H_2SO_4 foarte concentrat (dela 93% în sus) nu atacă fierul, ceea ce permite transportarea sa în cisterne de oțel. Dimpotrivă, acidul sulfuric diluat disolvă ușor fierul, cu degajare de hidrogen, însă nu are deloc însușiri oxidante.

53. Atunci când acționează ca oxidant, acidul sulfuric se reduce de obiceiu până la SO_2. Totuși sub acțiunea unui reducător mai puternic el poate fi redus mai departe, până la S și chiar până la H_2S. Trebue observat că acidul sulfuric concentrat se reduce parțial și cu hidrogenul liber, din care cauză nu poate fi utilizat pentru uscarea acestuia (IV, § 1, 4).

54. Prin fierberea unei soluții diluate de acid sulfuric, la început distilă numai apă, iar temperatura de fierbere crește într'una, până la 338°, când începe să distile 98,3% H_2SO_4. Dimpotrivă, în cazul soluțiilor mai concentrate, se evaporă la început excesul de anhidridă sulfurică. Vaporii de acid sulfuric, în timpul fierberii acestuia la 338°, se disociază într'o proporție de aproximativ o treime, în SO_3 și H_2O, ce se combină din nou la răcire. Temperatura sa înaltă de fierbere permite ca H_2SO_4 să fie utilizat pentru eliminarea prin încălzire a acizilor ușor volatili din sărurile respective (exemplu HCl din NaCl),

55. Schimbarea greutăților specifice a soluțiilor apoase de H_2SO_4 în raport cu concentrația acestuia (în % de pondere), se poate vedea din tabela de mai jos :

Temperatura (°C)	Concentrația H_2SO_4 (%)												
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	97	100
15 ..	1,033	1,068	1,142	1,222	1,307	1,399	1,502	1,615	1,732	1,820	1,839	1,841	1,8
25 ..	1,030	1,064	1,137	1,215	1,299	1,391	1,494	1,606	1,722	1,809	1,829	1,831	1,8

Aceste cifre ne arată că la acidul sulfuric de concentrații foarte mari (mai mari decât 90%), precizarea conținutului său procentual, după greutatea sa specifică, devine foarte inexactă.

56. Presiunile în mm coloană de mercur a vaporilor de apă asupra soluțiilor de acid sulfuric de diferite concentrațiuni, sunt date mai jos:

Concentrația

Temperatura (°C)	46	50	54	58	62	66	70	74	78	82
15	5,5	4,5	3,6	2,6	1,8	1,4	1,0	0,6	0,3	0,1
25	10,5	8,8	7,0	5,1	3,6	2,5	1,8	1,2	0,8	0,4

Ca materie deshidratantă, acidul sulfuric poate acționa atâta timp, cât presiunea vaporilor de apă asupra soluțiilor sale este mai mică decât presiunea lui parțială în gazul ce trebue uscat.

Fiind un acid bibazic puternic, H_2SO_4 dă două serii de săruri: neutre (*sulfați*) și acide (*sulfați acizi*), ultimile fiind izolate în stare solidă doar pentru puține metale monovalente active (Na, K, etc.). Majoritatea sulfaților sunt săruri incolore, ușor solubile în apă și cristalizând bine. Dintre compușii metalelor obișnuite, mai puțin solubil este $PbSO_4$, iar practic insolubil este $BaSO_4$

In raport cu încălzirea, sulfații pot fi subîmpărțiți în două grupe: unele săruri (de exemplu sărurile de Na, K, Ba) nu se decompun nici la 1000°, altele (de exemplu cele de Cu, Al, Fe) se descompun în oxidul metalului și SO_3 la temperaturi mult mai joase. Iată unele săruri ale acidului sulfuric care conțin apă de cristalizare: piatra vânătă $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, calaicanul $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, etc.

57. Procedeul utilizat de alchimiști pentru obținerea acidului sulfuric, se baza pe descompunerea prin încălzire a sulfaților, procedeu întrebuințat până spre mijlocul secolului al XVIII-lea (fig. 157).

Ca materie primă serveau uneori minereurile conținând sulfați de fier, ce se formau grație oxidării lente în aer umed a sulfurilor, după schema:



$$4\,FeS + 9\,O_2 + 2\,H_2O = 4\,Fe(OH)SO_4.$$

Prin calcinare, această sare se descompune, dând naștere la oxid de fier, acid sulfuric și anhidridă sulfurică:



$$2\,Fe(OH)SO_4 = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3.$$

Diluând produsele de distilare cu apă, s'a obținut astfel acidul de concentrație dorită.



Fig. 157—Obținerea H_2SO_4 după Glauber (1648).

Multe săruri aparținând H_2SO_4 au o largă întrebuințare în tehnică și, în special, chiar acidul sulfuric care, în linii generale, este unul din cele mai importante produse industriale. In afară de importanța sa primordială pentru obținerea produșilor chimici puri, se întrebuințează cantități imense de acid sulfuric în industria petroliferă, metalurgică, textilă, electrotehnică, etc. Cantități și mai mari de acid sulfuric se consumă la prepararea îngrășămintelor minerale. De asemenea el prezintă un interes deosebit pentru industria de

război, deoarece este unul dintre materialele indispensabile pentru industria explosivilor. La prepararea acestora din urmă, consumul de H_2SO_4 se ridică la 2,5...3 kg de fiecare kg de produs finit. Producția anuală de acid sulfuric este de cca 20 milioane tone (calculat ca monohidrat).

Pentru prepararea pe cale industrială a acidului sulfuric sunt întrebuințate două metode esențial diferite : metoda *de cameră* (cu varianta ei „de turn") și cea de *contact*. Și într'un caz și în celălalt, materia primă de bază este bioxidul de sulf obținut prin arderea în aer a sulfului (în U.S.A.) sau a minereului-bogat în sulf, pirita, FeS_2 (în majoritatea țărilor europene, incl. U.R.S.S.). Poate fi utilizat de asemenea SO_2 conținut în gazele reziduale din uzinele de cupru și zinc. In U.S.A. se obține în felul acesta cam 15% din producția totală de acid sulfuric. Deși în U.R.S.S. (în special în Urali) sunt zăcăminte însemnate de pirită, totuși problema utilizării mai complete a gazelor reziduale din întreprinderile metalurgice prezintă un interes de prim ordin pentru Uniunea Sovietică.

58. Din bilanțul mondial al producției de acid sulfuric (1937), cam 63% provine din pirită, 25% din sulf nativ și 10% din diferite gaze conținând sulf. Zăcăminte bogate de FeS_2 se găsesc în Spania, Germania și Japonia. Extracția mondială de pirită era înainte de războiu, cam de 10 milioane tone anual. Extracția piritei în U.R.S.S., în raport cu anul 1913, a crescut aproape de 12 ori.

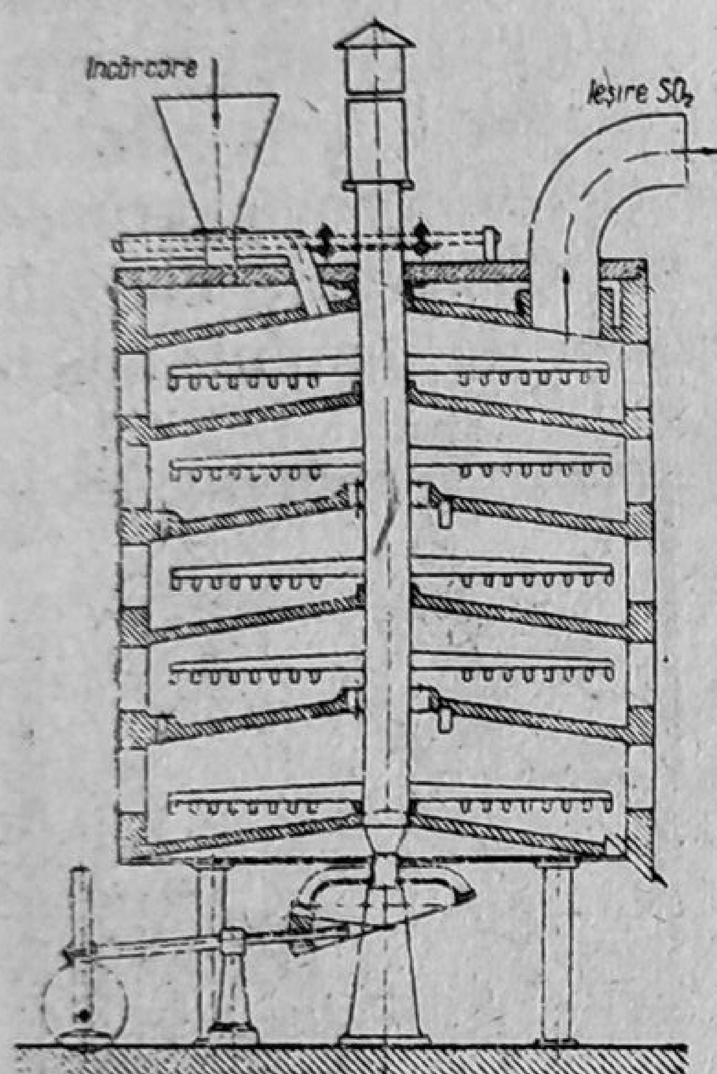
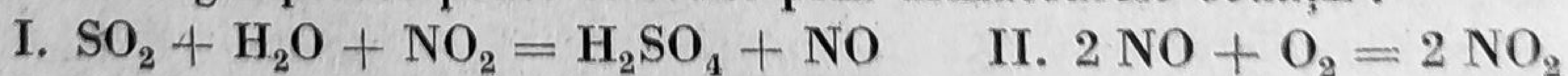


Fig. 158. — Schema cuptorului mecanic pentru arderea FeS_2.

59. Pentru arderea piritei în uzinele de acid sulfuric se întrebuințează de obiceiu cuptoare mecanice, de construcție specială (fig. 158). Acestea au forma unui cilindru împărțit în câteva compartimente verticale care comunică între ele. In fiecare din ele pirita care arde este amestecată încet grație unor piepteni de fontă, prinși de un ax comun, răcit în interior printr'un curent de aer. Bolțile compartimentelor și pieptenii sunt construiți în așa fel, încât pirita încărcată în partea superioară a cuptorului trece succesiv prin toate încăperile, după care rămășițele de ardere (cenușa de pirită) este evacuată din cuptor. Aerul intră în cuptor prin partea sa inferioară, trecând de asemenea prin toate încăperile, fiind însă dirijat în sus. Temperatura din cuptor atinge 600—700°.

60. Gazele rezultate în industria acidului sulfuric, conțin cam 7% SO_2, 10% O_2 și 83% N_2. Intrebuințând la arderea piritei aer cu un procent ridicat de oxigen, concentrația în SO_2 crește corespunzător. Astfel întrebuințarea a 45% oxigen urcă procentul de SO_2 la 16%. Introducerea unor gaze mai bogate în bioxid de sulf, permite să se mărească cu mult productivitatea procesului de fabricație.

Metoda *camerelor de plumb* a fost perfecționată pe la jumătatea secolului XVIII. Insăși denumirea se datorește faptului că obținerea H_2SO_4 are loc în mai multe camere de plumb, unde amestecul de gaz sulfuros (bioxid de sulf) și vapori de apă este supus acțiunii oxizilor de azot și oxigenului din aer. Intregul proces poate fi redat prin următoarele ecuații :



I. $SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$ II. $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$

Din prima ecuație se vede că bioxidul de azot (NO_2) oxidant se reduce la oxid de azot (NO), care cu oxigenul din aer se transformă din nou în bioxid conform ecuației II.

Astfel NO_2 joacă rolul unui intermediar transmițând oxigenul, el însuși rămânând în cele din urmă neschimbat, adică este un catalizator al reacției oxidării SO_2 de către oxigenul din aer.

Acidul din camere conține cam 65% H_2SO_4 și impurități în mici cantități în special As, Pb și oxid de azot. *Procedeul turnului*, mai tehnic, se deosebește prin faptul că procesul nu are loc în camere de plumb, ci în turnuri de construcție specială. Acidul astfel obținut conține cam 75% H_2SO_4. Procedeul acesta a înlocuit aproape complet pe acela al camerelor de plumb utilizat la început.

61. In fig. 159 se poate vedea schema fabricării acidului sulfuric prin metoda camerelor de plumb. Din cuptorul pentru arderea piritei, gazul încălzit la 3...400° trece printr'un filtru de praf, în așa numitul turn Glover. Aici sunt așezate cărămizi refractare antiacide, peste care curge, de sus, o soluție de oxizi de azot în acid sulfuric concentrat (așa zisa „nitroză"). In turnul lui Glover gazul se saturează cu oxizii de azot, care prin încălzire sunt eliminați de nitroză și apoi, răcit la 60°, intră în camere căptușite cu plumb, unde se amestecă cu vaporii de apă introduși printr'un sistem separat de tuburi.

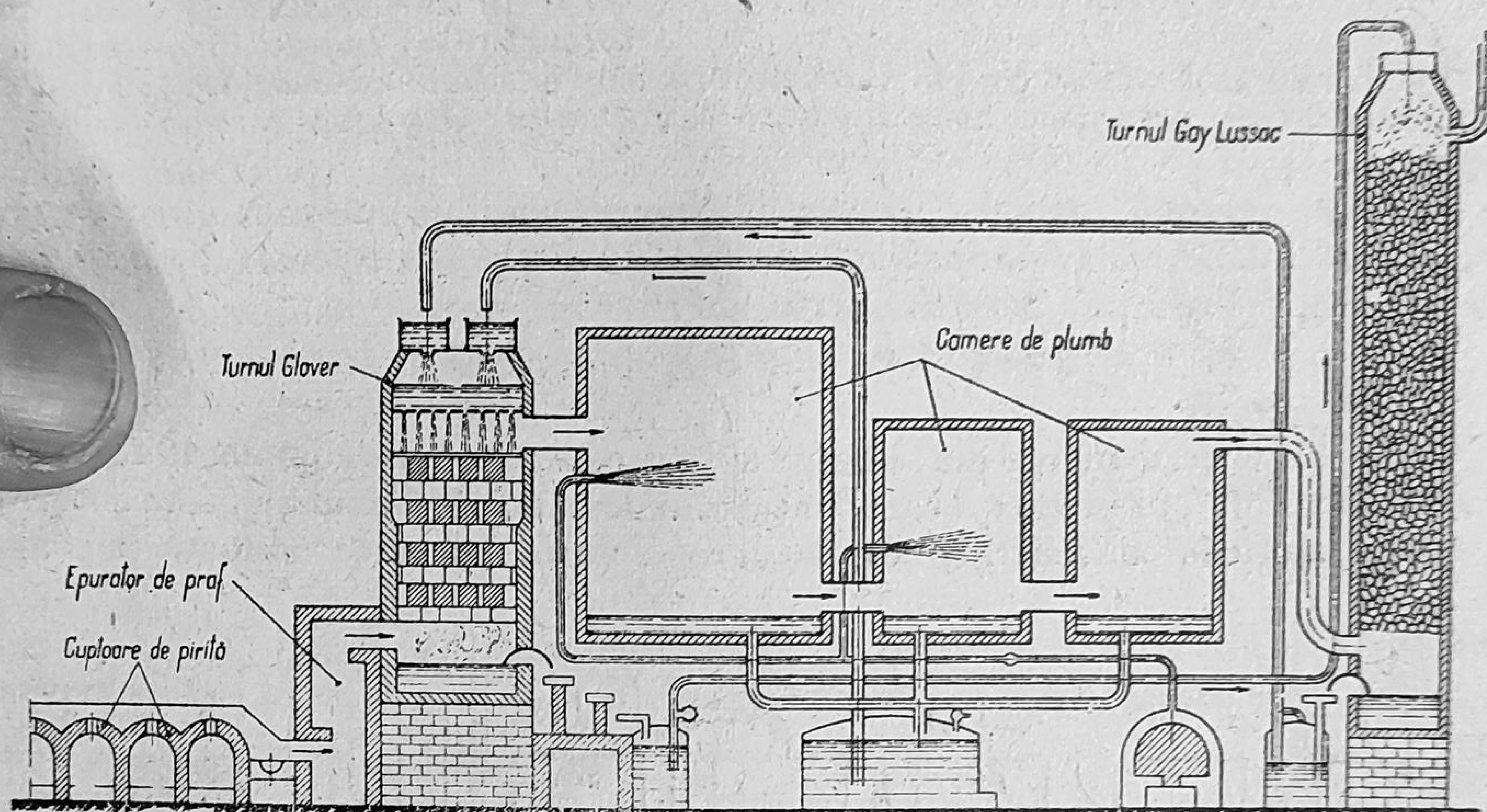


Fig. 159. — Schema fabricării acidului sulfuric în camere.

Reacția de formare a acidului sulfuric care are loc încă în turnul Glover, în proporție cam de 20%, se termină în camere prin consumarea practic completă a gazului SO_2. Acidul produs este scos printr'un sistem de țevi, iar gazele din camere sunt trecute prin așa numitul turn al lui Gay-Lussac pentru captarea oxizilor de azot. Acest turn este umplut cu cocs, peste care curge acid sulfuric concentrat rece (aprox. 77%), pompat din turnul Glover cu ajutorul aerului comprimat. Gazele din cameră trecând prin stratul de cocs, pierd oxizii de azot, care se disolvă în H_2SO_4, formând nitroză, restul compus mai ales din azot liber, fiind evacuat în aer. Nitroza adusă din turnul lui Gay-Lussac, este trecută în turnul lui Glover cu ajutorul aerului comprimat. Pentru compensarea unor oarecari pierderi de oxizi de azot (din cauza reacțiilor auxiliare parțiale de reducere până la N_2O și N_2, ca și a unei captări incomplete), se produc în turnul Glover mici cantități de acid azotic.

62. Procedeul obținerii acidului sulfuric prin *turnuri*, fără să se deosebească principial de sistemul camerelor, are o serie de avantaje esențiale. Inainte de toate, acest procedeu e mult mai productiv (din cauza faptului că reacțiile au loc în special în faza lichidă) și de aceea acidul obținut e mai ieftin. El este și mai concentrat decât cel din camere, ceea ce

mărește posibilitățile sale de utilizare. La construirea sistemului de turnuri e necesară o cantitate de plumb incomparabil mai mică decât la căptușitul camerelor. In sfârșit, capacitatea sistemului de camere se limitează de obiceiu pentru o producție de ordinul a 10 000 t H_2SO_4 anual (dat fiindcă urcarea ei ar cere o sporire însemnată a numărului de camere), în timp ce capacitatea sistemului cu turnuri nu este îngrădită de vreo limită anumită. Astfel, instalația arătată schematic în fig. 160, corespunde unei capacități proiectate de 140000 t H_2SO_4 anual.

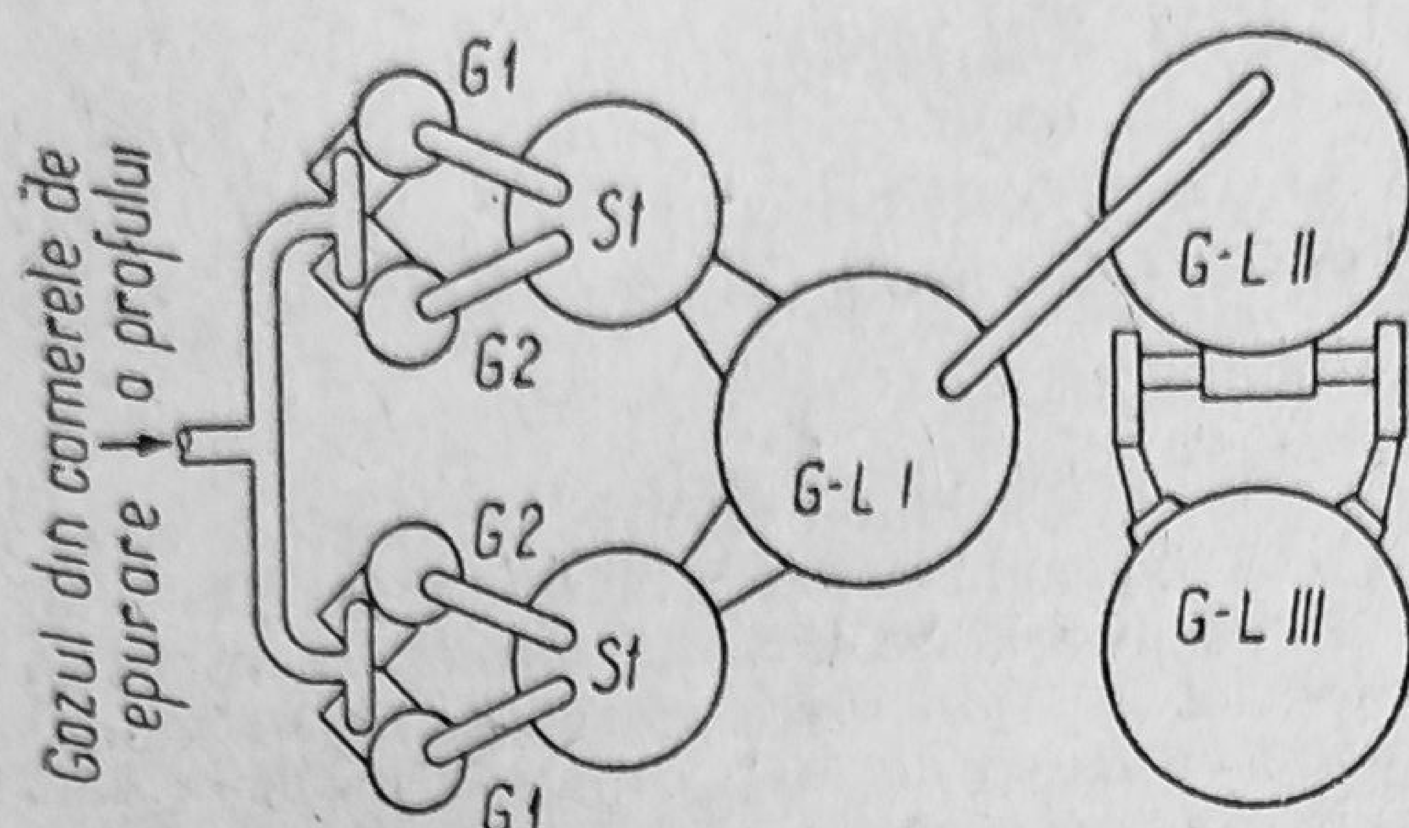
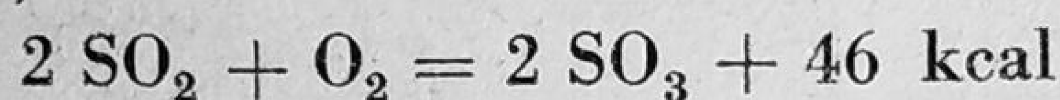


Fig. 160. — Schema sistemului cu turnuri de mare productivitate.

In fig. 160 se poate vedea că gazul din camerele de filtrare a prafului (unde gazele sunt curățite de praf), intră în primul rând în turnul Glover (*G*), al cărui regim este regulat astfel încât o cantitate de 90% de SO_2 inițial să treacă în acid sulfuric. Restul de SO_2 este prelucrat în turnurile următoare, numite „stabilizatori" (*ST*), în care circulă nitroză mai concentrată.

In sfârșit, gazele trec apoi prin turnurile Gay-Lussac (*G-L*), unde li se extrag oxizii de azot ce mai conțin. Circulația gazelor în sistem este asigurată cu ajutorul unor ventilatoare puternice instalate între turnurile lui Gay-Lussac.

O altă metodă modernă pentru obținerea acidului sulfuric, aceea *de contact*, a fost introdusă în industrie abia la începutul secolului nostru. Ea se bazează tot pe reacția, amintită mai sus :



$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3 + 46\ \text{kcal}$$

Această reacție merge dela stânga spre dreapta, practic complet la temperatura de 400...500°, în prezența catalizatorului de platină. Gazul SO_3 este absorbit de acidul sulfuric concentrat, după care soluția sa este diluată cu apa

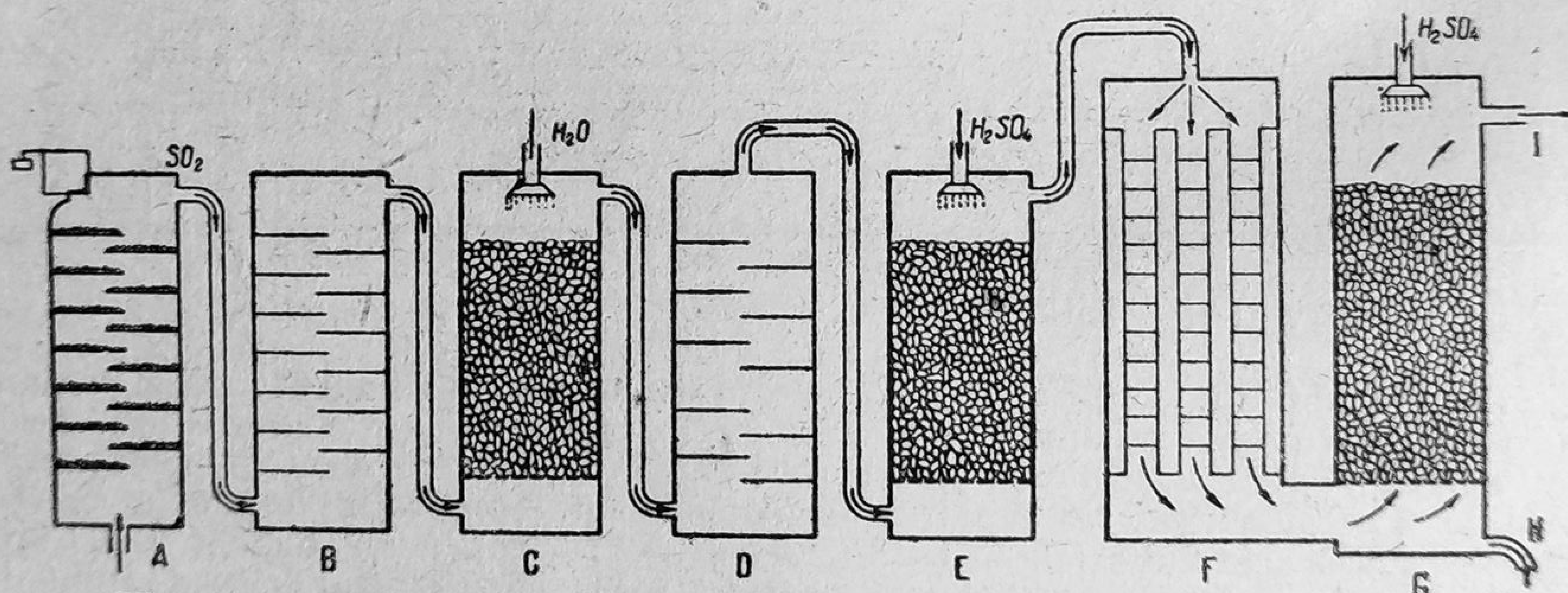


Fig. 161.— Schema obținerii acidului sulfuric prin metoda de contact.

până la concentrația dorită. Costul producției prin metoda de contact este ceva mai ridicat decât acel prin metoda camerelor, dar prezintă avantajul că se poate obține un acid oricât de concentrat și foarte pur. Aceasta se datorează purificării prealabile și perfecte a gazelor rezultate din arderea piritei, ceea ce este absolut necesar și pentru păstrarea activității neîntrerupte a

catalizatorului de platină. Cantitatea principală de acid sulfuric din metoda de contact este utilizată în industria petroliferă (pentru rafinarea diferitelor produse petrolifere) şi în alte diverse industrii chimice.

63. Mersul procesului industrial pentru obţinerea acidului sulfuric prin metoda de contact este arătat schematic în fig. 161. Gazele formate în cuptorul *A*, trec succesiv: prin filtrul de praf *B*, prin turnul de spălare *C*, în camera specială pentru reţinerea compuşilor arsenului (*D*) şi, în sfârşit, prin turnul de uscare (*E*). Gazele deshidratate şi eliberate de impurităţile dăunătoare, trec în turnul de contact (*F*) şi apoi în turnul de absorpţie (*G*). Prin partea inferioară a acestuia din urmă (*H*) se elimină soluţia de acid sulfuric produsă din SO_3, iar prin cea superioară, I azotul şi restul de oxigen introdus din aer şi neîntrebuinţat în sistem. Majoritatea fabricilor de contact nu lucrează actualmente cu catalizatori de platină, ci cu catalizatori de vanadiu (V_2O_5,Ag^3 V O_1, care sunt şi mai ieftini şi mult mai puţin sensibili lar impuităţile gazului rezultat, iar activitatea lor în reacţia de formare a SO_3 este de asemenea suficient de puternică: (fig. 162).

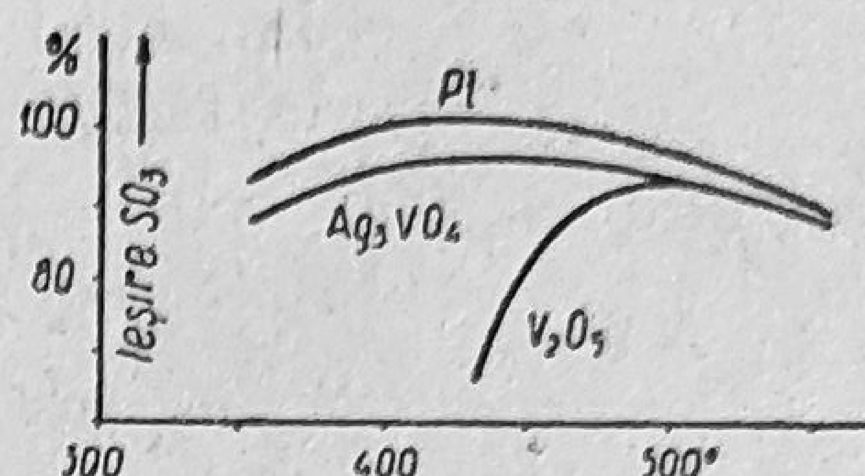
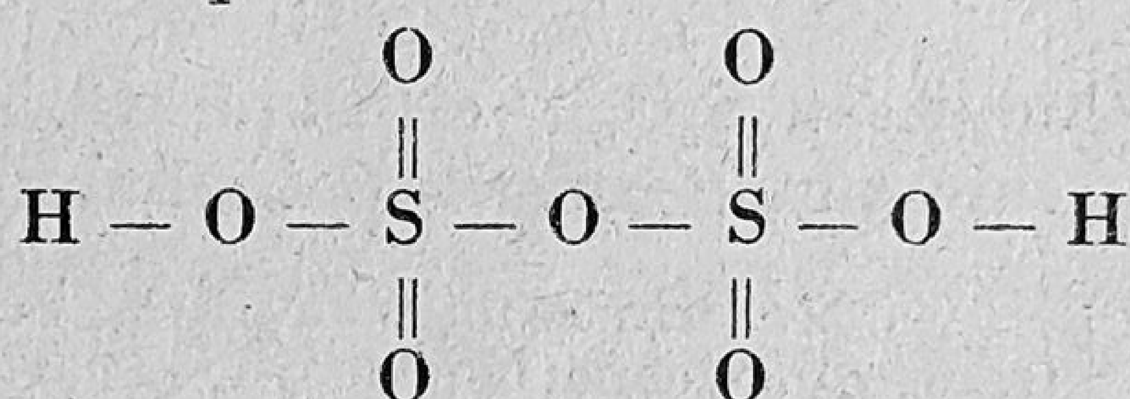
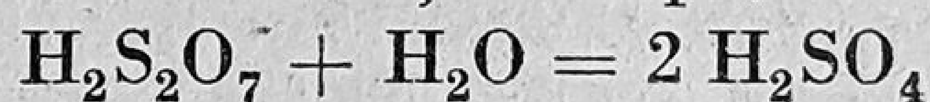


Fig. 162. — Activitatea catalizatorului în metoda de contact.

Soluţiile de SO_3 în acid sulfuric fumegă la aer ca urmare a degajării anhidridei sulfurice. De aceea acidul sulfuric care conţine SO_3 se numeşte „*fumans*" (sau *oleum*). Deoarece H_2SO_4 disolvă anhidrida sulfurică în orice proporţii, compoziţia oleumului exprimată de formula $H_2SO_4 \cdot x\,SO_3$ poate fi şi ea diferită (în comerţ se găseşte un acid cu conţinut de 18—25$^0/_0$ SO_3). Pentru $x = 1$ se formează cristale incolore (temp. de topire + 35^0) de acid *pirosulfuric* ($H_2S_2O_7$) căruia îi corespunde următoarea formulă structurală:



Acidul pirosulfuric se întrebuinţează la prepararea diferitelor substanţe organice, în special a coloranţilor. Prin reacţie cu apa, el trece în acid sulfuric:



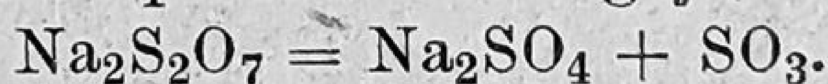
$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2\,H_2SO_4$$

64. Sărurile acidului pirosulfuric (*pirosulfaţi*) pot fi obţinute prin încălzirea sulfaţilor acizi corespunzători:



$$2\,KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O,$$

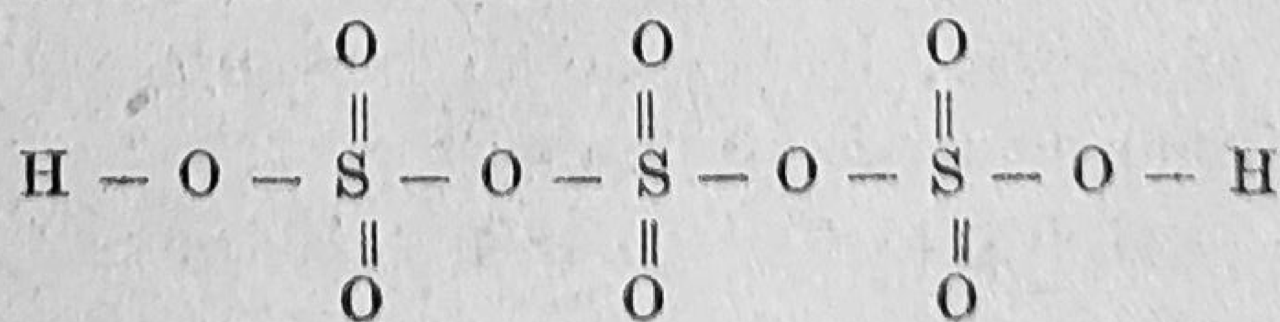
ele se prezintă ca substanţe cristaline incolore, trecând uşor iarăşi în sulfaţi acizi prin disolvare în apă. Printr'o încălzire puternică se degajă, SO_3 după reacţia:



$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

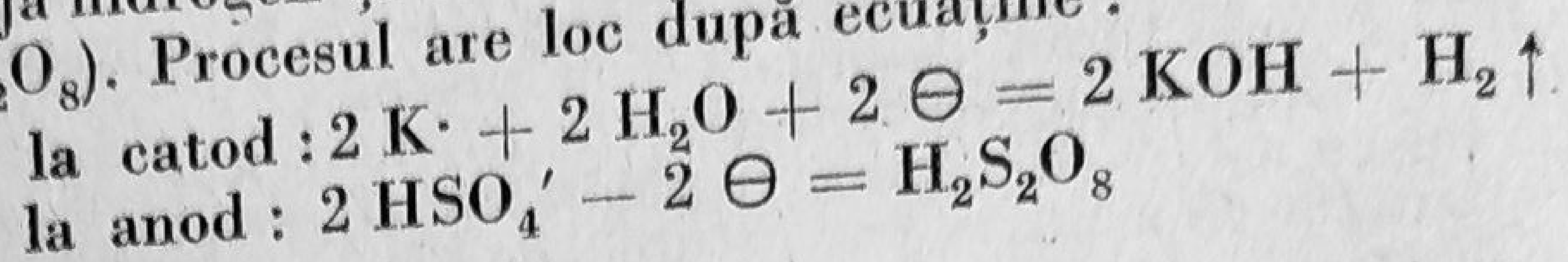
65. Cloranhidrida $S_2O_5Cl_2$ acidului pirosulfuric poate fi obţinută în modul cel mai simplu prin reacţia directă a SO_3 cu SO_2Cl_2. Ea se formează de asemenea şi prin acţiunea SO_3 asupra CCl_4: $2\,SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$. *Clorura de pirosulfuril* se prezintă ca un lichid incolor, uleios, solidificându-se la —38° şi fierbând la 153°. Cu apa se descompune dând naştere la H_2SO_4 şi HCl.

66. Prin acţiunea SO_3 asupra pirosulfatului de sodiu, $Na_2S_2O_7$, se poate obţine un produs de asociere a anhidridei sulfurice $Na_2S_3O_{10}$. *Acidul trisulfuric* care se găseşte la baza acestei sări are următoarea formulă structurală:



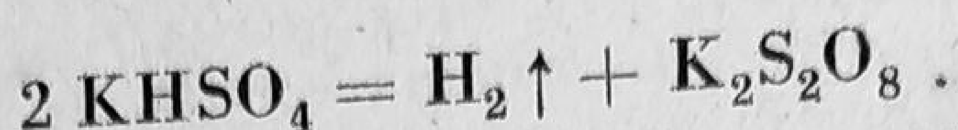
Trisulfatul de sodiu ($Na_2S_3O_{10}$) este mai stabil la temperaturi obișnuite decât pirosulfatul și trece în acesta, prin degajare de SO_3, numai la peste 150°.

Dacă se supune electrolizei o soluție concentrată de sulfat acid de potasiu, la catod se degajă hidrogen și se formează KOH, iar la anod se formează acidul *persulfuric* ($H_2S_2O_8$). Procesul are loc după ecuațiile :



$$\text{la catod}: 2\,K^{\cdot} + 2\,H_2O + 2\,\ominus = 2\,KOH + H_2\uparrow$$
$$\text{la anod}: 2\,HSO_4' - 2\,\ominus = H_2S_2O_8$$

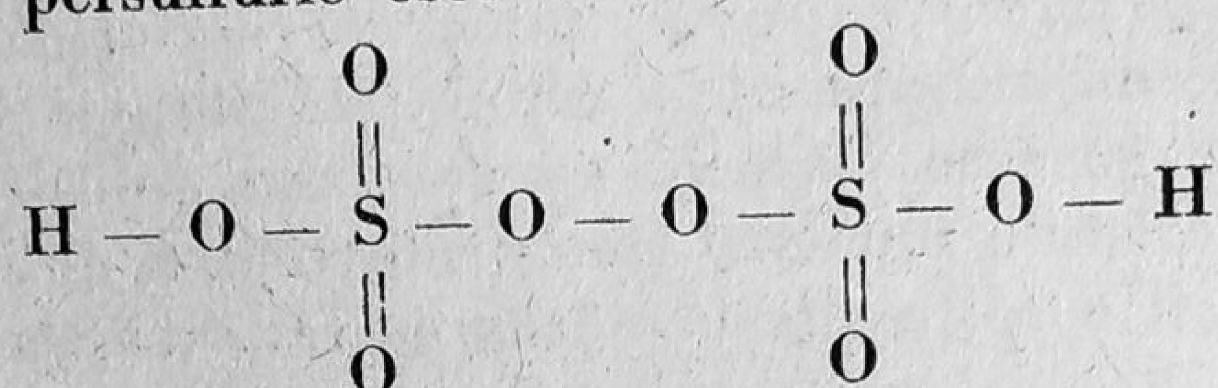
sau, adunat,



$$2\,KHSO_4 = H_2\uparrow + K_2S_2O_8\,.$$

Persulfatul de potasiu care se formează în urma acestei reacții este relativ puțin solubil în apă, și de aceea se depune sub formă de cristale incolore. In afară de aceasta, mai sunt cunoscute un număr de săruri ale acidului persulfuric, majoritatea fiind stabile și ușor solubile în apă. Toți persulfații sunt *oxidanți puternici*, fiind întrebuințați ca atare în special în analizele chimice.

Acidul persulfuric liber se prezintă sub formă de cristale incolore, higroscopice, topindu-se cu descompunere la 65° . Posedă însușiri *oxidante foarte puternice*, carbonizând prin contact nu numai hârtia, zahărul, etc., ci și parafina. Constituția acidului persulfuric este dată de formula :



Structura în spațiu a ionului său $S_2O_8^{2-}$ este arătată în fig. 163. Fiecare din jumătățile acestei figuri, corespunde constituției ionului SO_4^{2-}.

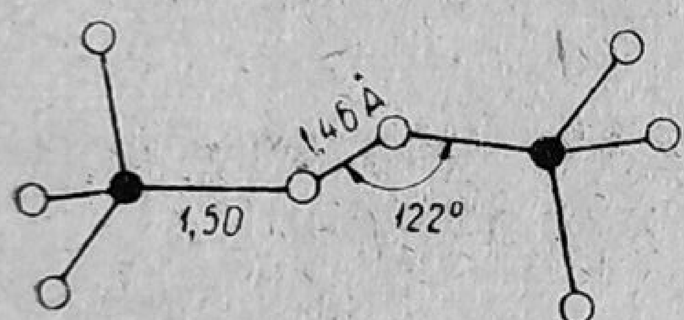
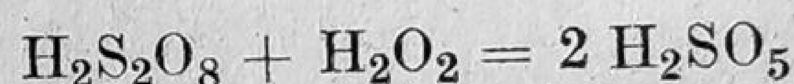


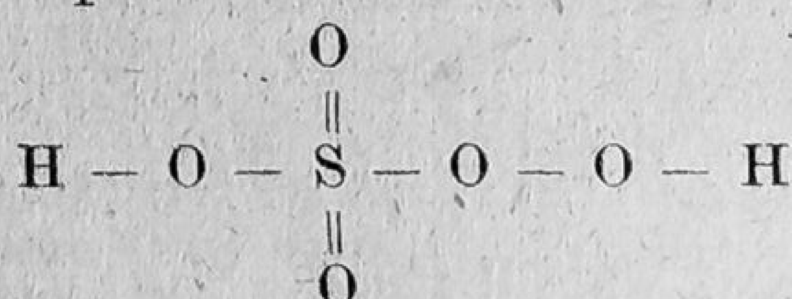
Fig. 163. — Structura ionului $S_2O_8^{2-}$.

67. Prin reacția $H_2S_2O_8$ cu apa oxigenată concentrată, după ecuația :



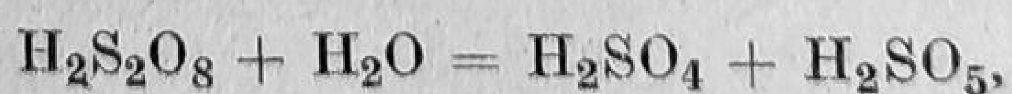
$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2\,H_2SO_5$$

se formează acidul *monoperoxisulfuric*. In stare liberă acesta are aspectul unor cristale incolore mari, foarte higroscopice (pct. de topire 45° cu descompunere). Acest acid este un oxidant și mai puternic decât cel persulfuric, iar reacția sa cu multe substanțe organice (de exemplu cu benzenul), are loc cu explozie. Sărurile H_2SO_5 sunt puțin stabile. In ele acesta figurează ca acid monobazic. Constituția sa corespunde următoarei formule :



Ambii peracizi ai sulfului pot fi astfel considerați drept compuși ai apei oxigenate.

68. Insăși H_2O_2 poate fi ușor obținută din ei, fapt utilizat în tehnică. In acest scop se supune electrolizei H_2SO_4 concentrat, în care acidul persulfuric format la început, este descompus după reacția :



$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5,$$

apoi se descompune și acidul monoperoxisulfuric :



$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Prin distilare, sub presiune scăzută, H_2O_2 se separă din amestecul rezultat. Deoarece ultima reacție este reversibilă în mod remarcabil, prin amestecarea unor soluții puternice de H_2O_2 și H_2SO_4 concentrat, se formează din nou acidul monoperoxisulfuric.

69. In afară de peroxiacizi, există de asemenea *peroxizi* ai sulfului. Prin acțiunea unor descărcări electrice lente asupra unui amestec răcit de SO_2 și O_2, se formează o substanță albă solidă, corespunzând formulei SO_4 (greutatea moleculară i se stabilește prin scăderea punctului de congelare a H_2SO_4). La + 3° ea se topește cu degajare parțială de oxigen, trecând într'un lichid uleios de compoziție S_2O_7, care se solidifică la 0°. Cu apa, SO_4 se descompune încet, cu degajare de oxigen și atunci nu se formează nici acidul monoperoxisulfuric, nici apă oxigenată. Insușirile oxidante ale SO_4 (de exemplu manganul bivalent trece în mangan heptavalent, prin oxidare de către SO_4), judecând după caracterul desfășurării reacției, sunt proprii oxigenului atomic eliminat prin descompunerea sa și nu peroxidului de sulf. In soluție, după cât se pare, SO_4 poate fi obținut de asemene și prina acțiunea fluorului asupra acidului sulfuric concentrat, conform reacției :



$$F_2 + H_2SO_4 = 2\,HF + SO_4.$$

70. Toată gama acizilor oxigenați ai sulfului (în afară de cel sulfoxilic și trisulfuric) poate fi redusă formal la 3 tipuri caracteristice de formule generale :

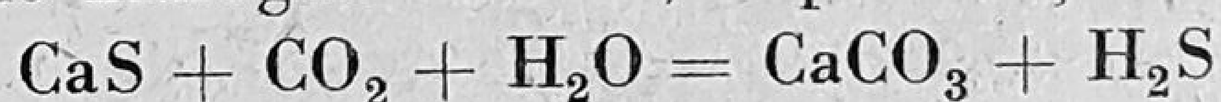
a) H_2SO_x $x = 3...5$; *b*) $H_2S_2O_x$ $x = 3...8$ și *c*) $H_2S_xO_6$ $x = 2...6$.

Deși unii dintre aceștia nu au fost izolați în stare liberă, totuși sărurile corespunzătoare sunt cunoscute. Cu excepția H_2SO_5 toți acizii examinați sunt bibazici.

§ 2. **Ciclul sulfului în natură.** Dintre toți compușii anorganici ai sulfului pe care îi putem obține în laborator și uzină, doar puțini au o existență oarecum durabilă în condiții normale. Numai în cazuri relativ rare se întâlnesc zăcăminte de sulf nativ, odată cu marele număr de sulfuri și sulfați, iar ca formațiuni temporare și întâmplătoare : hidrogenul sulfurat și gazul sulfuros. Astfel chimia anorganică a sulfului cuprins în scoarța pământului se referă actualmente numai la cele trei tipuri de combinații H_2SO_4, H_2S (inclusiv sărurilelor) și în parte S liber.

Și mai simple au fost, pe cât se pare, combinațiile chimice ale sulfului în epoca geologică îndepărtată a formării scoarței terestre. Condițiile dominante de atunci — temperatura și conținutul bogat al atmosferei în gaze reducătoare (H_2, CO, metale în stare gazoasă) — au favorizat formarea unor compuși ai sulfului numai de un singur tip și anume produsele reacției sale directe cu metalele. In momentul apariției pe suprafața globului a ape lichide, tot sulful, sau aproape tot, era legat sub formă de *sulfuri*.

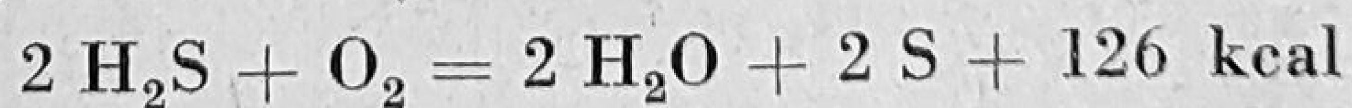
Acțiunea apei și a bioxidului de carbon asupra sulfurilor aflate aproape de suprafața pământului a provocat transformarea lor treptată în săruri carbonice cu degajare de hidrogen sulfurat, după reacția :



$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Hidrogenul sulfurat astfel produs poate fi considerat ca materia primă de bază a transformărilor ulterioare ale sulfului de pe suprafața pământului.

După cum știm din cele precedente, hidrogenul sulfurat se oxidează ușor punând în libertate sulful. Acest proces are loc în aer, direct, dar mai ales sub acțiunea unei anumite specii de bacterii (bacterii sulfuroase), care iau energia necesară vieții dela reacția exotermică :

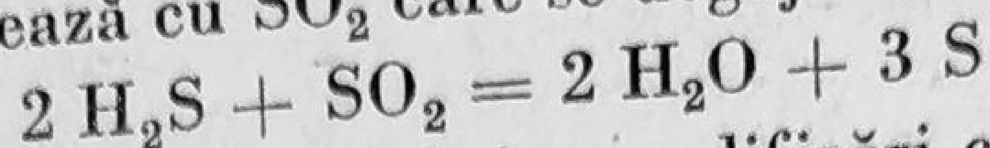


$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S + 126 \text{ kcal}$$

Sulful se depune în corpul sulfobacteriilor, conținutul de sulf putând atinge până la 95% din greutatea lor totală. (Vinogradschi 1887). Sulfobacteriile joacă un rol pozitiv important în viața naturii animale din cauza capacității lor de a

descompune, în mod rapid, hidrogenul sulfurat care este atât de dăunător pentru plante și animale.

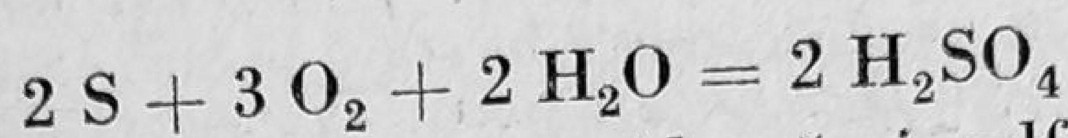
Acțiunea oxigenului din aer (directă sau prin mijlocirea bacteriilor), se prezintă ca un proces natural fundamental, ducând la oxidarea hidrogenului sulfurat. Cu totul altă reacție are loc în gazele vulcanice, unde uneori hidrogenul sulfurat eliminat reacționează cu SO_2 care se degajă concomitent, după schema :



$$2\ H_2S + SO_2 = 2\ H_2O + 3\ S$$

Sulful pus în libertate suferă diferite modificări care depind de prezența, în contact cu el, sau de absența unei exces de oxigen. Primul caz are loc atunci când, de exemplu, hidrogenul sulfurat se degajă la suprafața pământului, într'un interval de timp îndelungat și în concentrații însemnate. Deoarece sulful acumulat treptat este ferit astfel de o oxidare ulterioară, se formează zăcăminte mai mult sau mai puțin bogate.

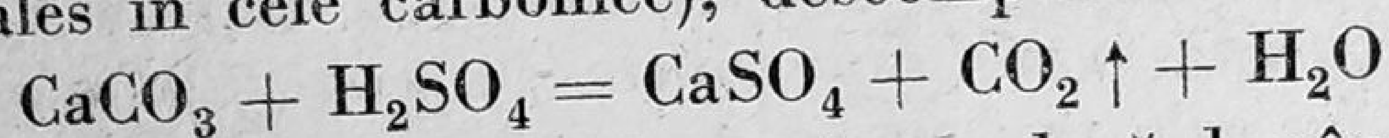
Dimpotrivă, cu un exces de oxigen în aer, sulful trece treptat în acid sulfuric, după schema :



$$2\ S + 3\ O_2 + 2\ H_2O = 2\ H_2SO_4$$

După această reacție exotermică se oxidează și sulful adunat în organismele sulfobacteriilor, dacă acestea nimeresc într'un mediu lipsit de hidrogen sulfurat.

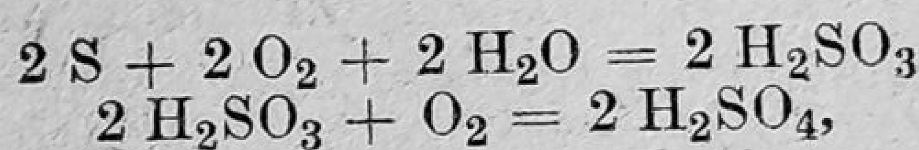
H_2SO_4 liber se întâlnește extrem de rar în natură. De obiceiu, îndată după apariția sa, intră în reacție chimică cu diferitele săruri ce se găsesc în sol sau în ape (mai ales în cele carbonice), descompunându-le după reacția :



$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Cea mai mare parte a sulfaților astfel formați este dusă de râuri și fluvii în mări, unde se acumulează. Prin evaporarea mărilor s'au format straturi de minereuri de diferiți sulfați (în particular gipsul, $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$).

1. Prin oxidarea sulfului în aer, ar trebui să ia naștere la început acidul sulfuros. Cu toate acestea, în condițiile din natură, se formează întotdeauna numai *acid sulfuric*. Această contradicție se pare că poate fi explicată prin aceea că, dintre cele două reacții ce urmează :

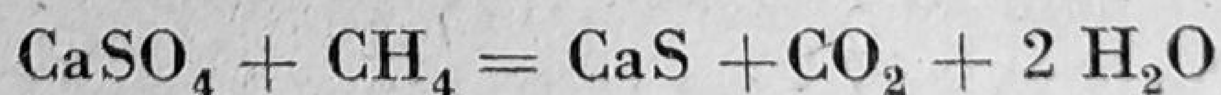


$$2\ S + 2\ O_2 + 2\ H_2O = 2\ H_2SO_3$$
$$2\ H_2SO_3 + O_2 = 2\ H_2SO_4,$$

a doua decurge mai *repede* decât prima. Din cauza aceasta produsul intermediar (H_2SO_3) nu se aglomerează, ci se consumă pe măsură ce se produce.

În compensarea proceselor de oxidare examinate până aci, în natură se petrec și procese reducătoare ducând la trecerea inversă a H_2SO_4 în H_2S.

Straturile sedimentare de sulfați formați prin evaporarea mărilor pătrund parțial în adâncime în urma acțiunilor tectonice. Aci, sub acțiunea temperaturilor ridicate, ele reacționează cu substanțele organice atrase prin sedimentare după ecuațiile următoare (drept cea mai simplă substanță organică s'a luat metanul) :



$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + CO_2 + 2\ H_2O$$

și după aceea :



$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

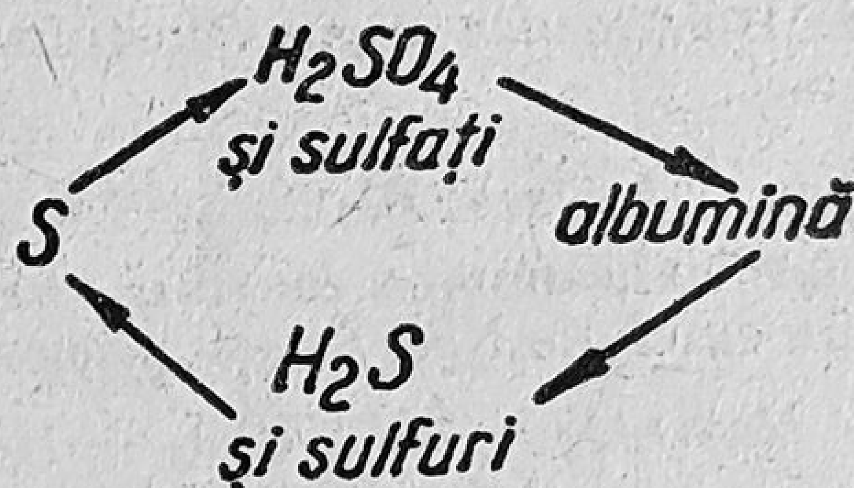
Hidrogenul sulfurat rezultat iese la suprafața pământului, fie direct în stare

gazoasă, fie disolvat în prealabil în apele subterane. Asemenea izvoare hidrosulfurate („sulfuroase") există în U. R. S. S. în Piatigorsc, Maţest, Tbilissi, etc., fiind întrebuinţate pe o scară mare în medicină la tratamentul diferitelor maladii (boli de piele, reumatism, etc.).

Procese reducătoare, analoage prin chimismul lor, dar decurgând sub acţiunea bacteriilor, au loc de asemenea şi în cazul când descompunerea substanţelor organice are loc dedesubtul unui strat de apă conţinând în soluţie sulfaţi. Un astfel de ansamblu de condiţii este caracteristic în special Mării Negre, de pe fundul căreia se ridică din această cauză tot timpul hidrogen sulfurat. Totuşi nu ajunge până la suprafaţa apelor, deoarece la o adâncime de 180 m întâlneşte oxigenul venind dela suprafaţă, fiind oxidat de acesta prin intermediul bacteriilor sulfuroase ce trăiesc la acest nivel.

Sulfaţii reţinuţi în sol sunt reduşi pe altă cale. Aceştia sunt mai întâi extraşi de către plante, suportând transformări chimice complicate, de pe urma cărora iau naştere substanţele albuminoide conţinând sulf. Aceste substanţe sunt parţial asimilate de către animalele erbivore şi apoi de către cele carnivore. Prin moartea organismelor animale cât şi a celor vegetale, substanţele albuminoide din ele se descompun, iar sulful conţinut se elimină sub formă de hidrogen sulfurat, care intră astfel din nou în ciclu.

Intregul ciclu examinat mai sus, cu privire la transformarea sulfului în natură, poate fi redat prin schema următoare:



Deşi odată cu procesele oxidante au loc în natură şi cele reducătoare, totuşi ultimele nu compensează pe deplin primele, deoarece în reacţie cu aerul şi cu apa mereu alte cantităţi de compuşi ai sulfului se oxidează permanent. Această disproporţie dintre ambele procese naturale se măreşte şi prin faptul că, prin activitatea sa conştientă, omul transformă într'una sulfurile din natură în sulfaţi. Bineînţeles că odată cu fabricarea acidului sulfuric la topirea metalelor din rocele sulfuroase, cât şi la diversele întrebuinţări ale sulfului nativ, produsele finale care se întorc în natură sunt întotdeauna, fie acidul sulfuric, fie sărurile sale.

Astfel ciclul transformării sulfului în natură nu se prezintă ca un simplu circuit, ci totodată ca un proces progresiv, desvoltându-se în sensul trecerii treptate a sulfului din sulfurile stabile în condiţiile iniţiale, în sulfaţi stabili în condiţiile actuale.

§ 3. **Cataliza.** După cum se vede din materialul din § 1, ambele metode tehnice servind la fabricarea celui mai important produs al industriei chimice — acidul sulfuric — sunt bazate pe procesele catalitice. Aceste procese au căpătat actualmente o atât de mare importanţă, încât va trebui să ne oprim mai amănunţit la examinarea chimismului desfăşurării lor.

Deşi primele observaţiuni referitoare la influenţa substanţelor „străine"

în desfășurarea proceselor chimice au fost făcute încă în secolul XVIII, totuși desvoltarea rapidă a studiului catalizei începe abia în secolul nostru. Definiția noțiunii de „ catalizator " s'a modificat puțin de atunci și poate fi redată în sensul arătat mai înainte (II, § 3) : *se numește catalizator o substanță care schimbă vitesa reacției, rămânând ea însăși neschimbată din punct de vedere chimic.*

1. După cum reiese din definiție, acțiunea catalizatorului din punct de vedere formal, este analoagă cu variația temperaturii. Și într'un caz și în celălalt, se observă o schimbare a vitesei reacției. Totuși există în fond o adâncă deosebire principială între aceste două influențe. In timp ce printr'o ridicare de temperatură se comunică sistemului o energie din exterior, catalizatorul nu adaugă nicio cantitate de energie (deoarece altminteri el n'ar rămâne neschimbat după sfârșitul reacției). Rezultatul grăbirii reacției prin ajutorul încălzirii este inevitabil legat de deplasarea echilibrului sistemului (după principiul lui Le Chatelier). Prin acțiunea unui catalizator se grăbește stabilirea stării de echilibru a sistemului, rămânând însă neschimbată situația de echilibru ce trebue să corespundă unor condiții date. Din cele expuse rezultă că un catalizator se întrebuințează, mai ales, atunci când trebue atins cât mai repede echilibrul reacției în condițiile unor temperaturi cât mai joase posibil.

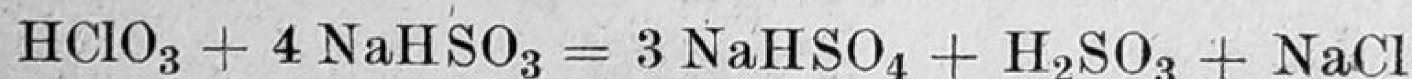
2. Un caz mai special de cataliză este *autocataliza* (VII, § 1, 13). Un bun exemplu de autocataliză ni-l oferă reacția dintre un clorat și un sulfit acid. Dacă aruncăm câteva cristale de $KClO_3$ într'o eprubetă care conține o soluție concentrată de $NaHSO_3$, nu se va observa la început niciun fel de reacție între ambele substanțe. După un timp oarecare încep să apară bășicuțe de gaz (SO_2), al căror număr crește treptat, până ce, în sfârșit, reacția devine violentă.

Creșterea treptată a vitesei reacției este condiționată de creșterea acidității mediului pe măsura desfășurării reacției. Deoarece a doua constantă de disociere a H_2SO_3 este foarte mică, reacția după schema :



$$HSO_3' + ClO_3' \rightleftarrows SO_3'' + HClO_3$$

duce la început la formarea unor neînsemnate cantități de acid cloric liber. Dar odată format, acesta reacționează cu un exces de $NaHSO_3$ după ecuația :

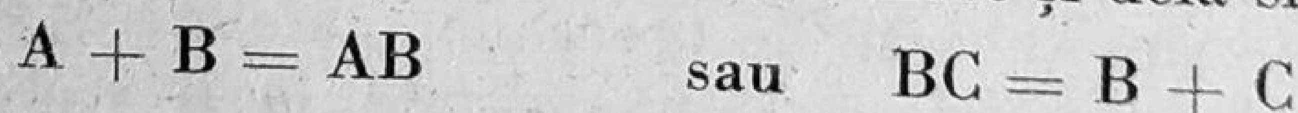


$$HClO_3 + 4\,NaHSO_3 = 3\,NaHSO_4 + H_2SO_3 + NaCl$$

In urma acestei reacții se formează așa dar $NaHSO_4$ și H_2SO_3, adică substanțe având un caracter acid mult mai pronunțat decât $NaHSO_3$. Apariția acestor substanțe condiționează pe de o parte degajarea gazului sulfuros, iar pe de altă parte mărirea concentrației ionilor de hidrogen. Deoarece ultima împrejurare favorizează formarea acidului cloros liber, procesul oxidării sulfitului acid decurge cu și mai multă energie, ceea ce duce la acumularea continuă în soluție a $NaHSO_4$ și H_2SO_3 ș.a.m.d.

Toată gama proceselor catalitice poate fi redusă la două cazuri generale : cataliză *omogenă* și *eterogenă*. Primul se caracterizează prin faptul că atât substanțele din reacție cât și catalizatorul aparțin uneia și aceleiași faze, în cazul al doilea însă, unor faze diferite. De exemplu, dacă tot sistemul este gazos ori sub forma unei soluții vom avea cazul catalizei omogene. Metoda camerelor pentru obținerea acidului sulfuric face parte din aceasta grupă. Dimpotrivă, metoda de contact este un caz de cataliză eterogenă, deoarece catalizatorul solid grăbește aici reacția dintre substanțele gazoase.

Chimismul catalizei *omogene* își găsește explicația în *teoria combinațiilor intermediare*. Conform acesteia reacțiile care au loc încet și dela sine :



$$A + B = AB \quad \text{sau} \quad BC = B + C$$

pot fi accelerate mult, dacă sunt conduse pe o cale „ indirectă " prin combinații intermediare, mai active, ale substanțelor ce reacționează cu catalizatorul.

Insemnându-l cu literea K, obţinem pentru ambele procese arătate mai sus, următoarele scheme exemplificatoare :



$$\text{I. } A + K = AK \qquad BC + K = BCK$$

sau



$$\text{II. } AK + B = AB + K \qquad BCK = B + C + K$$

După cum se vede din aceste scheme, după reacţii calalizatorul se recuperează în stare chimică neschimbată. In multe cazuri de cataliză omogenă existenţa reacţiilor intermediare dintre substanţe şi catalizator a putut fi dovedită experimental.

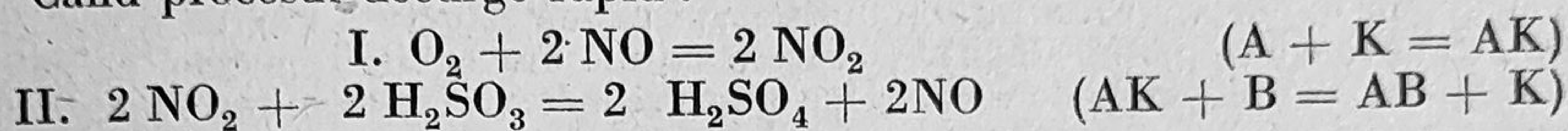
Drept unul dintre exemplele cele mai simple, care să ilustreze teoria combinaţiilor intermediare, putem lua metoda camerelor la fabricarea acidului sulfuric. Situaţia s'ar prezenta astfel :

Când procesul este lent :



$$O_2 + 2\,H_2SO_3 = 2\,H_2SO_4 \qquad (A + B = AB)$$

Când procesul decurge rapid :



$$\text{I. } O_2 + 2\,NO = 2\,NO_2 \qquad (A + K = AK)$$

$$\text{II. } 2\,NO_2 + 2\,H_2SO_3 = 2\,H_2SO_4 + 2NO \qquad (AK + B = AB + K)$$

In afară de importanţa ei pur chimică, cataliza omogenă are şi o importanţă biologică imensă. In organismele plantelor şi animalelor se găsesc aşa numitele „ enzime ” — substanţe organice de constituţie complexă, care joacă rolul de catalizatori în diversele procese vitale. Acţiunea enzimelor este extrem de *specifică*, deoarece fiecare din ele accelerează numai un singur proces, bine determinat, fără să influenţeze asupra altora. In această privinţă, enzimele întrec catalizatorii anorganici, care pot, în cea mai mare parte, să grăbească un număr de reacţii asemănătoare prin chimismul lor.

3. Uneori, prin adăugare de substanţe străine, se pot încetini reacţiile care au loc într'un sistem omogen. Astfel de fenomene sunt denumite „*catalize negative*”, dintre care face parte şi „cataliza antioxidantă”, cercetată mai înainte (§ 1, 41), cu ocazia examinării oxidării H_2SO_3 şi a sărurilor sale de către oxigenul din aer. Un alt exemplu edificator de cataliză negativă îl constitue influenţa urmelor de oxigen care încetinesc mult combinarea hidrogenului cu clorul sub acţiunea luminii.

Studierea diferitelor cazuri de cataliză negativă ne dovedeşte că rolul unui catalizator negativ se reduce, fie la anihilarea activităţii catalizatorilor pozitivi ce se găsesc în acelaşi timp în reacţie (pe calea legării lor chimice sau adsorpţiei), fie prin trecerea la o stare inactivă (*desactivare*) a particulelor mai active din substanţele aflate în reacţie, care tocmai ele condiţionează desfăşurarea ei rapidă. Acest din urmă caz are loc în special în reacţiile ciclice (VII, § 2, 6), unde acţiunea catalizatorului negativ se reduce la ruperea lanţului, pe calea reacţiei chimice, cu particule ce participă la desfăşurarea ei.

Substanţa, care în unele cazuri distruge (sau slăbeşte) acţiunea catalizatorului pozitiv, e numită *otrava* catalizatorului respectiv. Pe de altă parte s'a dovedit la o serie de reacţii, că în desactivarea şi ruperea lanţurilor, însuşi catalizatorul negativ suportă o transformare corespunzătoare (în cazul catalizatorului antioxidant, el se oxidează), adică după reacţie el nu rămâne chimic neschimbat. De aici rezultă că termenul de „cataliză negativă” (cel puţin, în multe cazuri) *nu* corespunde pe deplin definiţiei generale a catalizatorului, amintită mai sus.

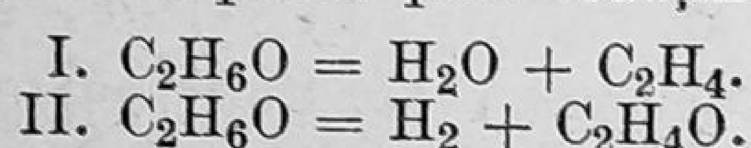
In chimismul catalizei *eterogene* rolul cel mai important îl joacă *adsorpţia.* Datorită ei se creează pe suprafaţa catalizatorului *mărirea concentraţiei* particulelor care reacţionează, ceea ce duce implicit la accelerarea reacţiei. Un

factor incomparabil mai important este *mărirea activității chimice* a moleculelor adsorbite în comparație cu starea lor obișnuită. Acest fapt, ca și adsorpția, însăși, este condiționat de acțiunea câmpului extern al catalizatorului (vezi fig. 141) care are ca urmare mărirea numărului de ciocniri „determinante" dintre particulele ce intră în reacție. Din această cauză crește corespunzător și vitesa reacției.

Specificul acțiunii catalizatorului în cazul catalizei eterogene nu este mai puțin accentuat decât în cea omogenă. Acest lucru îngreunează mult alegerea lui pentru una sau alta din reacțiile date. Ea trebue făcută pe calea diverselor încercări pentru fiecare substanță, deoarece o indicație teoretică generală în alegerea catalizatorului nu există deocamdată.

4. Din punct de vedere energetic accelerarea reacțiilor prin cataliză este condiționată de scăderea energiei de activare, necesară desfășurării lor (IV, § 4, 7). De exemplu, energia de activare a procesului descompunerii acidului iodhidric în elemente, care echivalează, fără catalizator, cu 44 kcal/mol-gram, scade în prezența aurului metalic până la 25 kcal/mol-gram, adică aproape la jumătate. O asemenea scădere este rezultatul acțiunii câmpului de forță a catalizatorului, datorită căruia structura internă a particulelor reacționate devine mai puțin stabilă. Deoarece pe măsura scăderii energiei de activare, numărul particulelor capabile de a reacționa crește repede, va crește în mod corespunzător și vitesa reacției.

5. Să examinăm mai amănunțit un exemplu de influență a diferiților factori la desfășurarea unor procese catalitice și anume: descompunerea alcoolului (C_2H_6O). Din diferitele metode posibile, cea mai caracteristică este următoarea: *a*) eliminarea unei molecule de apă dintr'o particulă (*deshidratare*) cu formare de etilenă (C_2H_4) și *b*) eliminarea din particulă a unei molecule de hidrogen (*deshidrogenare*), cu o formare de aldehidă acetică (C_2H_4O). Aceste reacții se exprimă prin ecuațiile:



$$\text{I. } C_2H_6O = H_2O + C_2H_4.$$
$$\text{II. } C_2H_6O = H_2 + C_2H_4O.$$

Dacă trecem vaporii de alcool printr'un tub de sticlă încălzit până la 700°, ambele reacții au loc paralel, aproximativ 20% C_2H_6O se descompune după prima ecuație și 80% după a II-a.

Temperatura de descompunere poate fi mult scăzută prin introducerea catalizatorilor. Așa, de exemplu, în prezența de Ni sau Cu fin pulverizat, descompunerea are loc repede chiar și la 300°. Deosebit de interesant din punct de vedere practic și caracteristic pentru specificul acțiunii catalizatorilor este cazul când ei influențează, fiecare separat și în grade diferite, asupra reacțiilor paralele posibile. Astfel în cazul de mai sus, Ni accelerează mult prima reacție, iar Cu cea de a doua. De aceea, sub acțiunea nichelului, descompunerea alcoolului etilic are loc la 300°, cu formare, practic totală, de etilenă și apă, iar sub acțiunea Cu, în aceleași condiții, cu formare practic totală de aldehidă acetică și hidrogen. Alegând alți catalizatori potriviți, putem sili ambele reacții să decurgă cu o anumită vitesă. De exemplu, sub acțiunea BeO, ambele sensuri ale descompunerii se accelerează într'o măsură aproximativ egală. Cu TiO_2 procesul are loc în proporție de 2/3, după primul tip și 1/3 după cel de al doilea, întrebuințând UO_2, vom avea 1/4 din prima reacție și 3/4 după a doua, etc.

Influența autoacceleratoare a diferiților catalizatori începe să se facă simțită la diverse *temperaturi*. De exemplu, la deshidrogenarea alcoolului etilic, acțiunea catalizatorului de Cu devine perceptibilă la 200°, pe când la înlocuirea cuprului prin fier, reacția începe abia la 450°. Nu rareori, o mică schimbare de temperatură aduce după sine o modificare esențială a *caracterului* procesului însuși, pentru același catalizator. Astfel, această reacție are loc la 550°, cu o pulbere de zinc, în special după primul tip, iar la 650° după cel de al doilea. In general, pentru fiecare catalizator, în ceea ce privește activitatea sa într'o reacție oarecare dată, există o temperatură convenabilă (*optimă*).

In unele cazuri, activitatea catalitică depinde mult și de *presiunea* sub care are loc procesul. Așa de exemplu, întrebuințând Al_2O_3 drept catalizator, la o presiune normală, reacția de deshidratare a alcoolului etilic începe să aibă loc cam la 300°, iar sub o presiune

mărită, începe la temperaturi mai ridicate. Intr'o serie de alte cazuri urcarea presiunii sporeşte activitatea catalizatorului.

In sfârşit, un rol imens (s'ar putea spune de bază) îl au în procesele catalitice *metodele de obţinere* sau de preparare prealabilă a catalizatorului. O activitate catalitică înaltă se observă, cum e şi firesc, numai la o structură spongioasă şi nestabilă a suprafeţei catalizatorului, precum şi la o mărire suficientă a acesteia. Astfel, catalizatorii de tipul oxizilor, sunt preparaţi de obiceiu prin deshidratarea hidraţilor corespunzători sau prin descompunerea sărurilor azotice, iar cei metalici prin reducerea oxizilor corespunzători cu hidrogenul. In toate aceste cazuri, catalizatorul pregătit se află într'o stare spongioasă şi nestabilă (căci aranjamentul particulelor sale corespunde unor condiţii de stabilitate, nu pentru el însuşi, ci pentru combinaţia din care el a fost obţinut). Pe de altă parte, prepararea catalizatorului trebue să aibă loc la o temperatură cât mai scăzută posibil, pentru a nu se da posibilitate particulelor formate de a se regrupa sub forme mai stabile. Dacă acest lucru ar avea loc atunci în mod obişnuit, activitatea catalizatorului ar dispărea. De exemplu, oxidul de aluminiu, Al_2O_3, obţinut prin deshidratarea hidratului său, la temperaturi relativ joase, este un catalizator minunat în procesul de deshidratare a alcoolului etilic, pe când după ce a fost încălzit la mai mult de 400° îşi pierde complet, activitatea. La fel şi Fe_2O_3, sub forma unor cristale cubice relativ puţin stabile, este un catalizator activ, dar prin regruparea sa sub formă romboedrică mai stabilă i se pierde activitatea. In unele cazuri, încălzirea catalizatorului duce la schimbarea însăşi a caracterului activităţii sale. De exemplu, $CaSO_4$ obţinut prin deshidratarea gipsului la temperaturi scăzute, descompune alcoolul etilic cu formarea unui amestec de gaze, 94 % C_2H_4 şi 6% H, pe când acelaşi $CaSO_4$, încălzit în prealabil la roşu, dă un gaz care cuprinde mai mult de 80% hidrogen.

6. Pe suprafaţa fiecărui catalizator activ se găsesc în orice moment atât materiile prime cât şi produsele reacţiei, deci în orice moment dat se găsesc pe el în stare adsorbită şi unele şi altele. Dacă produsele rezultate din reacţie nu sunt prea puternic adsorbite, ele se elimină de pe suprafaţă datorită fluxului constant de materie primă şi catalizatorul nu-şi pierde astfel activitatea. Dimpotrivă, prin adsorpţia persistentă a produselor reacţiei, chiar şi un foarte bun catalizator prin el însuşi devine nefolositor în practică, deoarece activitatea sa scade repede, catalizatorul fiind *otrăvit*, după cum se spune, de produsele reacţiei.

Nu numai rezultatele reacţiei, dar şi unele impurităţi ale materiilor prime sunt adeseori cauza *otrăvirii catalizatorilor*. Acţiunea lor se limitează la obturarea unei părţi din suprafaţa catalizatorului, fie printr'o adsorpţie de durată, fie pe calea unei reacţii chimice. Ca şi catalizatorii, otrăvurile catalitice au o activitate specifică proprie, otrăvind unele suprafeţe şi neacţionând deloc asupra altora. Astfel, pentru platină, se cunosc următoarele otrăvuri : HCN, H_2S, Pb, compuşii As, Se şi Te, sărurile de Hg, etc. E interesant de remarcat că deşi otrăvesc catalizatorul de platină în procesul obţinerii acidului sulfuric prin metoda de contact, seleniul şi telurul, în stare elementară, pot servi ca buni catalizatori în acelaşi proces.

Otrăvurile catalitice au adeseori influenţe importante chiar şi în cantităţi neînsemnate. De exemplu, descompunerea H_2O_2 de către platina coloidală este încetinită aproximativ de două ori printr'o adăugare de HCN, într'o concentraţie de 1 g la 1 milion l apă.

Deosebit de interesant este cazul când o foarte mică cantitate de „otravă" reuşeşte uneori să otrăvească catalizatorul în ceea ce priveşte influenţa asupra uneia din reacţii, pe când la cea de a doua continuă cu vitesa anterioară. O astfel de *otrăvire parţială* va avea într'adevăr o mare însemnătate practică, deoarece va permite sporirea după dorinţă a activităţii specifice a catalizatorului, variindu-se astfel cercul aplicaţiilor sale.

7. Calculele aproximative obţinute pe baza rezultatelor experienţelor otrăvirii catalizatorilor, arată că foarte des, deşi otrava acoperă o mică şi neînsemnată porţiune a suprafeţei sale, activitatea catalizatorului se reduce aproape la zero. Aceasta impune admiterea *neomogeneităţii* suprafeţei sau a prezenţei unor *centre deosebit de active* pe care are loc procesul catalitic. In sprijinul unei asemenea presupuneri pledează şi faptul că temperatura de adsorpţie a primelor porţiuni de substanţă adsorbită (de exemplu oxigenul pe carbon) este totdeauna mai mare decât aceea a următoarelor. Admiterea neomogeneităţii suprafeţei catalizatoare este în deplin acord cu apariţia otrăvirii parţiale a catalizatorilor.

Raportul dintre numărul punctelor active şi al celor neactive se exprimă, după câte se şi vede, prin mărimi de ordinul 1 până la câteva sute sau chiar mii. In ceea ce priveşte

natura propriu zisă a centrelor active, cel mai probabil este că ar fi vorba de diferitele asperităţi pe suprafaţă, ori de fisuri în cristale, cât şi de locuri de contact a două stadii solide, adică acea a substanţei fundamentale a catalizatorului cu unele adausuri incluse în el. Acest lucru reiese din faptul, că în multe cazuri activitatea catalitică a amestecului a doi catalizatori este mult mai mare decât aceea corespunzătoare activităţii fiecăruia, luat separat. Este evident că într'un asemenea catalizator amestecat, centrele complementare active se formează tocmai în punctele de contact dintre două stadii solide.

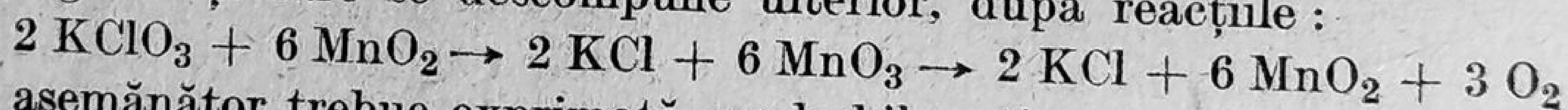
8. Şi mai interesantă este acţiunea aşa zişilor *promotori* — substanţe care nu influenţează, prin ele însăşi, reacţia dată, dar o grăbesc mult când sunt amestecate în mici cantităţi cu catalizatorul de bază. După cât se pare şi aici chestiunea se reduce la crearea de noi centre active în punctele de contact ale celor două stadii solide. Acţiunea promotorilor este de asemenea specifică ca şi acţiunea otrăvurilor catalitice. In special pentru catalizatorii de platină se face uz de promotori ca : Fe, Al şi SiO_2.

9. Problema *activităţii specifice* a catalizatorilor prezintă dificultăţi mai serioase în explicarea ei teoretică. Nu ştim până acum care anume proprietăţi determină aplicabilitatea lor pentru o reacţie sau alta. De exemplu un bun catalizator, alături de platină, în metoda de contact pentru obţinerea H_2SO_4, este aşa numita „cenuşă piritică" (reziduuri dela arderea piritei, adică Fe_2O_3 cu adausuri de CuO), cât şi vanadatul de argint Ag_3VO_4. Prima substanţă este un metal, a doua un amestec de oxizi, a treia este o sare. S'ar părea că între ele nu există nimic comun. Cu toate acestea toate accelerează acelaşi proces, prin urmare există o asemănare în caracterul acţiunii centrelor active, a cărei cauză rămâne deocamdată neclară.

10. Problema analizei catalizatorului care accelerează concomitent două (sau mai multe) reacţii paralele se prezintă şi mai complicat. In afară de natura centrelor active, cel mai important rol îl joacă aci modul cum sunt ele repartizate pe suprafaţă. Deoarece catalizatorul activ este constituit dintr'o masă spongioasă, care nu reprezintă încă o anumită structură cristalină, studiul constituţiei suprafeţei sale se loveşte de mari greutăţi. Cu toate acestea, din cele expuse reiese clar că numai prin lămurirea detailată a caracterului acţiunii suprafeţii, în dependenţă de topografia ei, se poate spera să se cunoască atât de bine procesele catalitice, încât să devină posibilă o selectare conştientă şi sistematică a catalizatorului în scopul proiectării mai raţionale a unora sau altor reacţii practice importante.

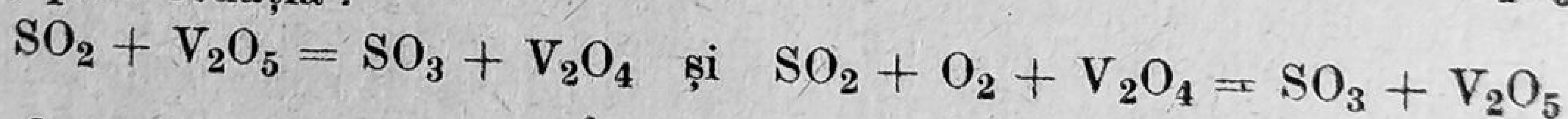
11. Cu toate că pentru a explica mersul catalizei heterogene, se recurge de obiceiu la teoria simplă a activării moleculelor de pe suprafeţele de contact ale stadiilor, totuşi în unele cazuri trebue să luăm în considerare şi existenţa unui chimism mai mult sau mai puţin ascuns.

Astfel mulţi savanţi admit existenţa pe suprafaţa catalizatorului metalic, de exemplu, a unor hidraţi sau oxizi foarte nestabili, a căror formare şi descompunere ulterioară duce la accelerarea unei reacţii sau alteia. Uneori datele experimentale pledează şi ele pentru un asemenea chimism al proceselor. Se ştie de exemplu că MnO_2 cristalin, după ce este întrebuinţat drept catalizator la prepararea oxigenului în laborator, se preface într'o pulbere fină. Acest fapt ne obligă să presupunem că se formează un compus intermediar de MnO_2 cu oxigenul şi care se descompune ulterior, după reacţiile :



$$2\,KClO_3 + 6\,MnO_2 \rightarrow 2\,KCl + 6\,MnO_3 \rightarrow 2\,KCl + 6\,MnO_2 + 3\,O_2$$

Intr'un fel asemănător trebue exprimată, probabil, acţiunea catalitică a V_2O_5 în procesul de contact, prin ecuaţia :



$$SO_2 + V_2O_5 = SO_3 + V_2O_4 \quad \text{şi} \quad SO_2 + O_2 + V_2O_4 = SO_3 + V_2O_5$$

In afară de procesele catalitice propriu zise, în chimie se prezintă procese în care influenţele catalitice apar sub o formă mai ascunsă. Dintre acestea fac parte, înainte de toate, reacţiile în soluţii, asupra cărora se manifestă în majoritatea cazurilor natura solventului. Influenţa catalitică a acestuia din urmă constă, în special, în slăbirea legăturilor dintre moleculele care intră în reacţie, ele reacţionând mai uşor. Dar cu cât sunt mai polare moleculele solventului, cu atât mai mare este influenţa lor asupra particulelor substanţelor disolvate. De aceea reacţiile în soluţii decurg, cum e şi firesc, cu atât mai repede, cu cât e mai polar solventul.

natura propriu zisă a centrelor active, cel mai probabil este că ar fi vorba de diferitele asperităţi pe suprafaţă, ori de fisuri în cristale, cât şi de locuri de contact a două stadii solide, adică acea a substanţei fundamentale a catalizatorului cu unele adausuri incluse în el. Acest lucru reiese din faptul, că în multe cazuri activitatea catalitică a amestecului a doi catalizatori este mult mai mare decât aceea corespunzătoare activităţii fiecăruia, luat separat. Este evident că într'un asemenea catalizator amestecat, centrele complementare active se formează tocmai în punctele de contact dintre două stadii solide.

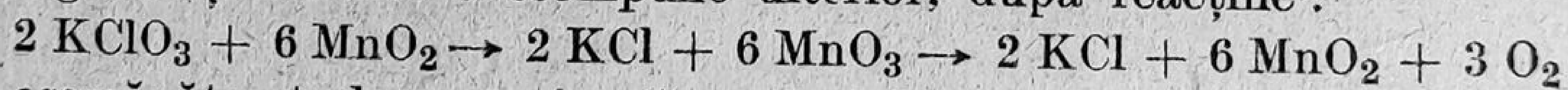
8. Şi mai interesantă este acţiunea aşa zişilor *promotori* — substanţe care nu influenţează, prin ele însăşi, reacţia dată, dar o grăbesc mult când sunt amestecate în mici cantităţi cu catalizatorul de bază. După cât se pare şi aici chestiunea se reduce la crearea de noi centre active în punctele de contact ale celor două stadii solide. Acţiunea promotorilor este de asemenea specifică ca şi acţiunea otrăvurilor catalitice. In special pentru catalizatorii de platină se face uz de promotori ca : Fe, Al şi SiO_2.

9. Problema *activităţii specifice* a catalizatorilor prezintă dificultăţi mai serioase în explicarea ei teoretică. Nu ştim până acum care anume proprietăţi determină aplicabilitatea lor pentru o reacţie sau alta. De exemplu un bun catalizator, alături de platină, în metoda de contact pentru obţinerea H_2SO_4, este aşa numita „cenuşă piritică" (reziduuri dela arderea piritei, adică Fe_2O_3 cu adausuri de CuO), cât şi vanadatul de argint Ag_3VO_4. Prima substanţă este un metal, a doua un amestec de oxizi, a treia este o sare. S'ar părea că între ele nu există nimic comun. Cu toate acestea toate accelerează acelaşi proces, prin urmare există o asemănare în caracterul acţiunii centrelor active, a cărei cauză rămâne deocamdată neclară.

10. Problema analizei catalizatorului care accelerează concomitent două (sau mai multe) reacţii paralele se prezintă şi mai complicat. In afară de natura centrelor active, cel mai important rol îl joacă aci modul cum sunt ele repartizate pe suprafaţă. Deoarece catalizatorul activ este constituit dintr'o masă spongioasă, care nu reprezintă încă o anumită structură cristalină, studiul constituţiei suprafeţei sale se loveşte de mari greutăţi. Cu toate acestea, din cele expuse reiese clar că numai prin lămurirea detailată a caracterului acţiunii suprafeţii, în dependenţă de topografia ei, se poate spera să se cunoască atât de bine procesele catalitice, încât să devină posibilă o selectare conştientă şi sistematică a catalizatorului în scopul proiectării mai raţionale a unora sau altor reacţii practice importante.

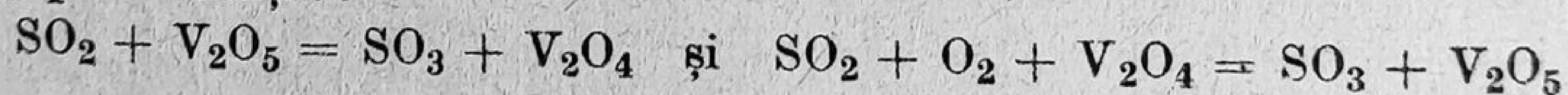
11. Cu toate că pentru a explica mersul catalizei heterogene, se recurge de obiceiu la teoria simplă a activării moleculelor de pe suprafeţele de contact ale stadiilor, totuşi în unele cazuri trebue să luăm în considerare şi existenţa unui chimism mai mult sau mai puţin ascuns.

Astfel mulţi savanţi admit existenţa pe suprafaţa catalizatorului metalic, de exemplu, a unor hidraţi sau oxizi foarte nestabili, a căror formare şi descompunere ulterioară duce la accelerarea unei reacţii sau alteia. Uneori datele experimentale pledează şi ele pentru un asemenea chimism al proceselor. Se ştie de exemplu că MnO_2 cristalin, după ce este întrebuinţat drept catalizator la prepararea oxigenului în laborator, se preface într'o pulbere fină. Acest fapt ne obligă să presupunem că se formează un compus intermediar de MnO_2 cu oxigenul şi care se descompune ulterior, după reacţiile :



$$2\,KClO_3 + 6\,MnO_2 \rightarrow 2\,KCl + 6\,MnO_3 \rightarrow 2\,KCl + 6\,MnO_2 + 3\,O_2$$

Intr'un fel asemănător trebue exprimată, probabil, acţiunea catalitică a V_2O_5 în procesul de contact, prin ecuaţia :



$$SO_2 + V_2O_5 = SO_3 + V_2O_4 \quad \text{şi} \quad SO_2 + O_2 + V_2O_4 = SO_3 + V_2O_5$$

In afară de procesele catalitice propriu zise, în chimie se prezintă procese în care influenţele catalitice apar sub o formă mai ascunsă. Dintre acestea fac parte, înainte de toate, reacţiile în soluţii, asupra cărora se manifestă în majoritatea cazurilor natura solventului. Influenţa catalitică a acestuia din urmă constă, în special, în slăbirea legăturilor dintre moleculele care intră în reacţie, ele reacţionând mai uşor. Dar cu cât sunt mai polare moleculele solventului, cu atât mai mare este influenţa lor asupra particulelor substanţelor disolvate. De aceea reacţiile în soluţii decurg, cum e şi firesc, cu atât mai repede, cu cât e mai polar solventul.

Dintre solvenții cei mai uzuali, apa este cel mai polar. După cum știm din cele precedente (V, § 4), acțiunea ei de slăbire asupra legăturilor intramoleculare se manifestă cu atâta putere, încât multe molecule polare se descompun în ioni liberi, iar reacțiile de substituire au loc practic instantaneu. Chiar sub formă de urme, apa se dovedește a fi un catalizator neobișnuit de activ și multilateral. De exemplu, în absența totală a apei, clorul nu acționează asupra metalelor, acidul fluorhidric nu atacă sticla, fosforul și sodiul nu se oxidează la aer, amestecul detonant nu explodează nici chiar la o încălzire de 1000°, etc. Intr'un mod analog, urme de vapori de apă catalizează puternic reacțiile de descompunere a diferitelor substanțe (O_3, Cl_2O, etc.) prin încălzire. Se poate spune că, dacă apa ar dispare subit din natură, am avea cu totul altă imagine a însușirilor chimice cât și a combinațiilor multor elemente decât aceea pe care le avem actualmente.

Un alt factor important și care dovedește deseori o influență catalitică într'o formă ascunsă sunt *pereții vaselor* în care se petrec procesele chimice. Evident că în unele cazuri acești pereți pot juca rolul unor catalizatori heterogeni tipici. De aceea, reacțiile corespunzătoare vor decurge cu o vitesă care va depinde de natura materialului din care e făcut vasul în chestiune. Așa, de exemplu, într'un vas de sticlă combinarea hidrogenului cu oxigenul începe să aibă loc în mod vizibil la 450°, iar într'unul de platină începe la temperatura obișnuită. In absența luminii, amestecul hidrogen-fluor explodează în vase de argint la temperatură obișnuită, iar în vase de magneziu metalic numai la încălzire.

Rolul proceselor catalitice atât în chimie cât și în biologie este excepțional de mare și de variat. Din cele expuse mai sus se poate constata că influențele catalitice într'o formă mai mult sau mai puțin clară au loc în aproape fiecare reacție chimică. Aproape la fel, fiecare proces ce se petrece într'un organism viu se dovedește legat în mod strâns de acțiunile catalitice. Un număr din cele mai importante metode de fabricație din industria chimică sunt bazate pe cataliză care pe zi ce trece cucerește noi domenii de aplicare. Se poate spera ca aceasta să fie și în viitor una din liniile fundamentale de desvoltare ale industriei chimice.

§ 4. **Subgrupa seleniului**. Dintre membri acestei subgrupe, poloniul — cel mai greu — este unul dintre elementele care are descompunere radioactivă. Din punct de vedere chimic el nu este aproape deloc studiat.

Ceilalți doi analogi, *seleniul* și *telurul*, seamănă tot atât de mult din punct de vedere al proprietăților lor ca și elementele corespunzătoare din grupa a VII-a, — bromul și iodul.[1]

1. Telurul a fost descoperit de către Klaproth, în 1798, iar seleniul în 1817 de către Berzelius; elementul Nr. 84 — poloniul a fost prevăzut de Mendeleev în 1889 și descoperit de Curie în anul 1898.

Conținutul în seleniu al scoarței pământului se ridică la $1 \cdot 10^{-5}$ %, în telur $1 \cdot 10^{-7}$ % și în poloniu $2 \cdot 10^{-15}$ %. Acesta din urmă face parte, așa dar, dintre elementele cele mai rare din natură. Caracteristic pentru seleniu și telur este că se găsesc împreună cu metale ca: Pb, Cu, Hg, Ag și Au. Minereuri proprii de Se și Te se întâlnesc extrem de rar, ele găsindu-se de obicei alături de combinațiile naturale ale sulfului.

Sursele de bază pentru obținerea Se și Te sunt pe de o parte deșeurile industriei sulfului (praful de conducte, cel din camerele de pulberi, deșeurile din turnurile de spălare), iar pe de altă parte reziduurile dela prelucrarea rocelor de plumb și zinc, cât și noroaiele formate la purificarea electrolitică a cuprului, „șlamuri". Producția anuală de seleniu se cifrează la sute de tone, iar a telurului la zeci de tone.

2. Intrebuințările practice ale seleniului cât și ale telurului, sunt deocamdată destul de limitate. Primul se consumă în special la fabricarea redresorilor de curent alternativ. De asemenea în industria sticlei (pentru îndepărtarea colorii verzi provocate de impuritățile de fier), la vulcanizarea cauciucului, în fotografie și la fabricarea unor aparate optice și semnalizatoare. Ultima aplicare este bazată pe faptul că conductibilitatea electrică a seleniului variază mult în raport cu intensitatea iluminării sale (efectul maxim fiind determinat de razele cu lungime de undă de cca 700 $m\mu$).

O proprietate asemănătoare o are într'o măsură oarecare și telurul, ale cărui combinații sunt utilizate mai ales ca adausuri în motorină (accelerează arderea ei în motoarele cu explozie), pentru colorarea sticlei și faianței, în fotografie și microbiologie (la colorarea microbilor). Telurul elementar este întrebuințat în special în industria cablurilor de plumb, mărind rezistența și elasticitatea lor. Plumbul care conține și telur până la 0,1%, se dovedește mai rezistent față de diversele acțiuni chimice. In afară de aceasta telurul se întrebuințează la vulcanizarea cauciucului.

Din soluțiile lor, ambele elemente se depun repede sub forma unui precipitat de coloare, respectiv, roșie și cafenie (așa numiții Se și Te amorfi). Totuși modificările mai stabile sunt cele cristaline, iar însușirile lor sunt comparate în tabela de mai jos cu unele proprietăți ale oxigenului și sulfului:

Elementul	In condiții obișnuite		Temperatura de topire (°C)	Temperatura de fierbere (°C)	Densitatea în stare solidă
	Stare de agregare	Coloarea			
O	gaz	incolor	— 218	— 183	1,3
S	solid	galben	119	445	2,1
Se	,,	gri	220	685	4,8
Te	,,	alb-argintiu	450	1390	6,2

Vaporii de seleniu și telur sunt colorați respectiv în galben și galben-auriu. Ambele elemente sunt insolubile în apă. Toate combinațiile seleniului sunt toxice.

3. Telurul reacționează lent cu apa după ecuația:



$$Te + 2\,H_2O = TeO_2 + 2\,H_2$$

Prin încălzire reacționează la fel cu apa și seleniul amorf, pe când cel cristalin nu reacționează cu ea nici la 150°. Seleniul (mai ales cel amorf) este puțin solubil în sulfura de carbon.

4. Atât pentru seleniu cât și pentru telur se cunosc câteva modificări alotropice, care sunt însă relativ puțin studiate. Prin încălzire la 72° seleniul devine elastic și asemenea sulfului plastic (§ 1, 5), se supune cu ușurință modificărilor mecanice. Seleniul amorf poate fi separat din soluția de sulfură de carbon sub forma unor cristale roșii (topindu-se cam la 175°), care la temperaturi ridicate trec destul de repede într'o coloare cenușie de formă mai stabilă. Determinarea greutății moleculare a seleniului într'o astfel de soluție ne indică că particula lui are formula Se_8 în condiții obișnuite.

5. Se și Te în stare gazoasă se compun mai ales din molecule de E_2. După cum se

vede din fig. 164, disocierea termică a moleculelor ambelor elemente, are loc mult mai uşor decât în cazul sulfului şi oxigenului. Acest lucru este în legătură directă cu caracterul general al schimbărilor în direcţia O — Te, atât a distanţelor nucleare în molecule, cât şi a energiei de disociere a acestora:

Molecula	O_2	S_2	Se_2	Te_2
d (Å)	1,20	1,90	2,19	2,59
Energia de disociere (kcal)	118	84	63	53

6. Se şi Te în praf se disolvă în acid sulfuric concentrat rece, dând naştere unui lichid de coloare verde (Se) şi roşie (Te). Disolvarea este condiţionată de reacţia chimică după schema:



$$E + H_2SO_4 \rightleftarrows ESO_3 + H_2O$$

Deoarece această reacţie (analoagă formării S_2O_3 din S şi SO_3), este reversibilă, prin diluarea soluţiei cu apă are loc separarea Se elementar (precipitat roşu) sau Te (precipitat negru).

7. In solurile bogate în Se, acesta poate înlocui parţial sulful din structura moleculelor albuminoide ale vegetalelor, ceea ce produce atât îmbolnăvirea plantelor, cât şi a animalelor care se hrănesc cu ele: vitele pierd părul, li se înmoaie copitele, etc. Asemenea cazuri s'au ivit în unele ţinuturi din U.S.A. (statul Dakota şi altele). Când boala se răspândeşte printre oameni, ea se termină de multe ori cu moartea.

8. Luate pe cale internă, combinaţiile de seleniu acţionează asemenea arsenului. După otrăvire, aerul expirat de pacient şi tot corpul său degajă un miros foarte neplăcut. Compuşii gazoşi ai seleniului, chiar în proporţii neînsemnate, provoacă dureri de cap, o puternică iritare a căilor respiratorii superioare, pierderea continuă a asimilării şi un guturai de lungă durată. In contact cu pielea, Se cauzează exeme şi inflamaţii cronice. Anumiţi compuşi ai seleniului, în număr limitat, se întrebuinţează la tratamentul cancerului.

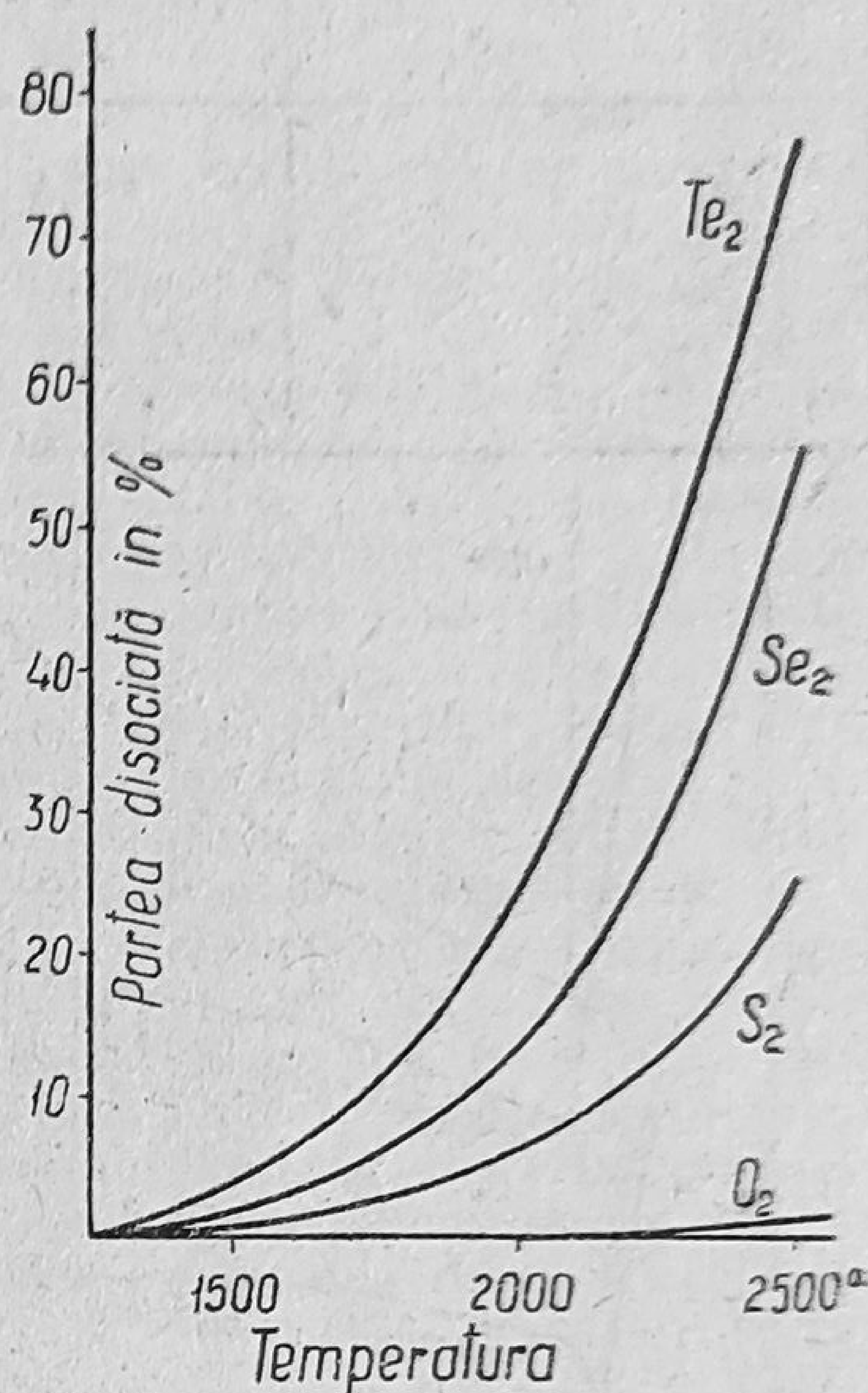


Fig. 164. — Disociaţia termică a moleculelor E_2.

9. Compuşii telurului sunt mult mai puţin toxici. In organism ei se reduc repede până la Te elementar, care se elimină încet sub formă de produşi organici, cu un miros de usturoi, care apare după absorbirea unor cantităţi infime de Te (de ordinul unei zecimi de milionimi de gram). Se cunoaşte cazul unor chimişti care, lucrând cu compuşi de telur, au trebuit să se mute din oraş pentru câteva săptămâni, atât de greu era de suportat pentru cei din jurul lor mirosul pe care-l emanau.

Din punct de vedere chimic, seleniul şi telurul sunt în general foarte asemănători cu sulful. Dintre metaloiz, fluorul şi clorul reacţionează mai energic cu ei, iar cu oxigenul (ca şi cu sulful) Te şi Se se combină abia după o încălzire prealabilă. Reacţia cu hidrogenul are loc parţial la temperaturi mai ridicate numai în cazul seleniului, pe când telurul nu se combină direct cu hidrogenul. Cu multe metale, Se şi Te dau prin încălzire *seleniurile* şi *telururile* corespunzătoare, (de exemplu K_2Se, K_2Te) cu totul analogi prin caracteristicele lor generale, sulfurilor.

Prin acţiunea acizilor diluaţi se poate obţine H_2Se, *hidrogenul seleniat*, şi H_2Te, *hidrogenul telurat*. In condiţii normale, ambii se prezintă ca nişte gaze

incolore, cu mirosuri specifice, neplăcute. Solubilitatea lor în apă e ceva mai mică decât a hidrogenului sulfurat, iar soluțiile au o reacție netă acidă față de turnesol. Unele proprietăți importante ale compușilor examinați vor fi comparate în tabela de mai jos și în fig. 165 cu proprietățile similare ale H_2O și H_2S. Pentru o aproximativă orientare, în dimensiunile moleculelor respective sunt indicate de asemenea razele ionilor de E^{2-}.

Combinația	Căldura de formare	Temperatura de topire (°C)	Temperatura de fierbere (°C)	Constanta de disociație (K_1)	Raza ionului E^{2-} (Å)
H_2O	68,5	0	100	$2 \cdot 10^{-16}$	1,32
H_2S	5	— 86	— 60	$9 \cdot 10^{-8}$	1,74
H_2Se	— 19	— 66	— 41	$1 \cdot 10^{-4}$	1,91
H_2Te	— 34	— 51	— 2	$2 \cdot 10^{-3}$	2,11

Din datele tabelei se vede că H_2Se și H_2Te sunt acizi mai puternici decât, de exemplu acidul acetic ($K = 2.10^{-5}$). Deoarece formarea lor din elemente este însoțită de o absorbție importantă de căldură, ambele combinații, (mai ales H_2Te) sunt foarte nestabile, decompunându-se ușor prin încălzire. Cu oxigenul din aer, ele se oxidează treptat, atât în stare gazoasă, cât și în soluții mai ales și chiar la temperaturi obișnuite. In general însușirile reducătoare sunt caracteristice pentru H_2Se și H_2Te mai mult decât pentru hidrogenul sulfurat.

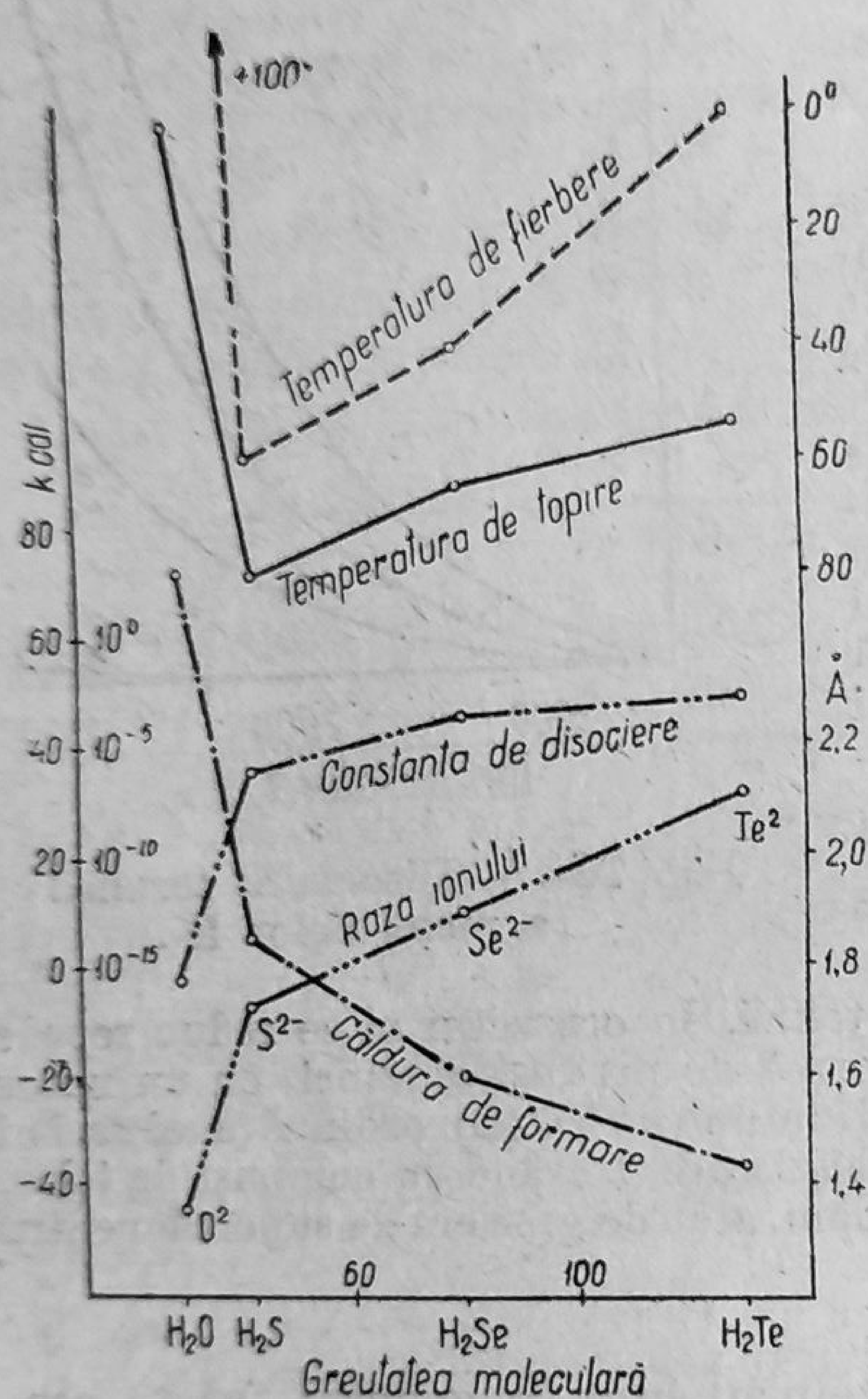


Fig. 165. — Proprietățile compușilor cu hidrogenul, ai elementelor din grupa a VI-a.

10. Structura moleculei de H_2Se și H_2Te este asemenea cu aceea a H_2S. Unghiul din vârful triunghiului la ambele molecule este egal cu 90°. pe când distanțele nucleare sunt :

$$d_{SeH} = 1,49\ Å \quad \text{și} \quad d_{TeH} = 1,69\ Å.$$

11. In afară de metoda prin descompunere a seleniurilor, H_2Se poate fi obținut de asemenea și prin trecerea unui curent de hidrogen peste seleniu încălzit la 400°. H_2Te se formează bine prin electroliza unor soluții de acid. răcite puternic, cu un catod de telur, pe când prin descompunerea telururilor el poate fi obținut doar în amestec cu o mare cantitate de hidrogen.

12. Pentru hidrogenul seleniat ($K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$) se cunosc două serii de săruri, acide și neutre, iar pentru hidrogenul telurat numai cele neutre. Dintre acestea, compușii cu metalele monovalente mai active (de exemplu Na și K) sunt incolore și ușor solubile în apă. Sub acțiunea oxigenului din aer, soluțiile lor se colorează repede în roșu, ca urmare a formării *poliseleniurilor* și *politelururilor* analoage polisulfurilor. Compușii lor cu majoritatea celorlalte metale sunt colorați și foarte greu solubili în apă și după însușirile lor sunt în general foarte asemănători sulfurilor corespunzătoare.

13. Toți compușii *halogenați* ai seleniului și telurului se pot obține pe calea unei reacții directe a elementelor. Se cunosc următoarele halogenuri:

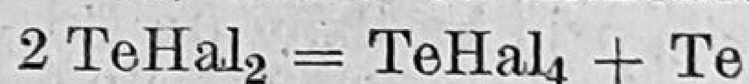
Compoziția	SeF_6	SeF_4	$SeCl_4$	Se_2Cl_2	$SeBr_4$	Se_2Br_2
Starea de agregare	gaz	lichid	solid	lichid	solid	lichid
Coloarea	incolor	incolor	incolor	galben brun	galben	roșu-închis

Compoziția	TeF_6	TeF_4	$TeCl_4$	$TeCl_2$	$TeBr_4$	$TeBr_2$	TeJ_4
Starea de agregare	gaz	solid	solid	solid	solid	solid	solid
Coloarea	incolor	incolor	incolor	verde-închis	portocaliu	brun-închis	negru-cenușiu

Moleculele halogenurilor EF_6 se prezintă ca octaedri cu atomul E în centru și se caracterizează prin următoarele distanțe nucleare: $d_{TeF} = 1,84$ Å, $d_{SeF} = 1,70$ Å și $d_{SF} = 1,58$ Å. La fel ca SF_6, hexafluorura de seleniu și de telur se caracterizează printr'o presiune înaltă a vaporilor emanați din stare solidă (presiunea de 760 mm se atinge respectiv la -47° și -39°). De aceea, punctele lor de fuziune (-35° și -38°) pot fi determinate doar sub presiune ridicată. Formarea ambilor compuși din elemente este însoțită de o importantă degajare de căldură (246 și 315 kcal/mol-gram).

După caracterul lor general, halogenurile de seleniu se aseamănă cu compușii corespunzători ai sulfului, iar tipul E_2Hal_2 în cazul dat e mai puțin stabil, pe când tipul $EHal_4$ e mai stabil. De exemplu, Se_2Cl_2, chiar la o încălzire precautā, se descompune în Se și $SeCl_4$, aceasta din urmă distilând la 196°, cu descompunere parțială în $SeCl_2$ și Cl_2 din care se formează din nou prin răcire. Pentru $SeCl_4$ și $SeBr_4$ sunt cunoscuți produșii de adiție cu acizii halogenilor sau unele săruri ale lor (de exemplu de felul $SeBr_4 \cdot 2\,KBr$) cât și cu anhidrida sulfurică ($SeCl_4 \cdot SO_3$, incoloră, cu temperatura de topire 165°, $SeBr_4 \cdot 2SO_3$ galben, etc.). Cu apa, aproape toate halogenurile seleniului se descompun ușor.

Halogenurile telurului diferă mult, după însușiri, de compușii corespunzători ai sulfului. Spre deosebire de hexafluorura de sulf, TeF_6 este descompusă destul de lesne de către apă, pe când TeJ_4 poate fi obținut prin amestecarea intimă a elementelor în prezența apei. Este interesant de comparat această comportare a seleniului și a sulfului, pentru care nu se pot obține compuși similari ai iodului (deși prin disolvarea comună a Se și J în CCl_4 iodurile seleniului se formează parțial, după cât se pare. Tipul Te_2Hal_2 pentru telur nu este deloc cunoscut, iar compușii corespunzând formulei generale $TeHal_2$ și $TeHal_4$ au mai curând caracterul de săruri și nu de anhidride. Cu apa se descompun numai parțial, pentru tipul $TeHal_2$, fiind caracteristică, odată cu hidroliza, descompunerea după ecuația:



$$2\,TeHal_2 = TeHal_4 + Te$$

Unii dintre compușii de mai sus nu se descompun la punctele lor de topire destul de înalte ($TeCl_4$ 224°, $TeCl_2$ 175°, $TeBr_4$ 380°, $TeBr_2$ 210°) și nici chiar la temperatura lor de fierbere ($TeCl_4$ 390°, $TeCl_2$ 322°, $TeBr_2$ 339°). Pentru halogenurile de tip $TeHal_4$ este foarte caracteristică formarea produselor de adiție cu acizii halogenilor corespunzători și în special cu unele săruri ale lor. Cele mai obișnuite corespund formulei generale $TeHal_4 \times 2\,MHal$, unde M = metal monovalent.

Prin încălzire într'un curent de aer sau de oxigen, seleniul și telurul ard cu o flacără albastră (Se) sau albastră-verzuie (Te) dând naștere la *bioxizii* respectivi. Ei se obțin prin aprinderea hidrogenului telurat și seleniat. Ambii bioxizi sunt substanțe cristaline incolore, deosebindu-se între ei prin solubilitatea în apă: la SeO_2 aceasta e foarte mare, iar la TeO_2 foarte mică.

14. Pentru a obține SeO_2 prin arderea seleniului elementar, se recomandă saturarea în prealabil a aerului sau a oxigenului cu oxizi de azot (trecându-se prin HNO_3 concentrat), deoarece în acest fel arderea are loc cu mult mai repede. Bioxidul de seleniu cristalin distilă la încălzire, iar presiunea vaporilor atinge 760 mm la temperatura de 315°. Vaporii de SeO_2 au un miros caracteristic („ridiche putredă") și sunt colorați în galben-verzui. Bioxidul de seleniu uscat formează ușor compuși de adiție cu alte substanțe (de tipul $SeO_2 \cdot 2\,HCl$, de exemplu).

15. Obținerea TeO_2 este mai ușoară prin oxidarea cu HNO_3 concentrat și rece, decât prin arderea telurului. Prin evaporarea sau diluarea cu apă a soluției obținute, bio-

xidul de telur se depune sub formă de cristale incolore, care la încălzire se îngălbenesc și la 450° se evaporă.

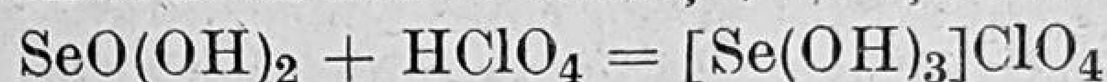
Ca și SO_2 bioxizii de selen și telur sunt anhidride acide, iar prin disolvare în apă dau respectiv acizii *selenios* (H_2SeO_3) și *teluros* (H_2TeO_2). Ambii sunt ceva mai puțin disociați decât acidul sulfuros.

Sărurile acidului selenios (*seleniți*) pot fi obținute prin neutralizarea soluțiilor de H_2SeO_3, iar sărurile acidului teluros (*teluriți*) prin disolvarea TeO_2 în alcali. Și unele și altele, cum e și logic, sunt incolore. După solubilitate seleniții se aseamănă în general cu sulfiții corespunzători, pe când dintre teluriți sunt solubile în apă doar sărurile de Na și K și a altor câteva metale monovalente mai active.

Pe când pentru compușii sulfului tetravalent însușirile reducătoare sunt incomparabil mai caracteristice decât cele oxidante, pentru compușii respectivi ai Te și Se acest lucru se petrece tocmai invers. Atât acidul teluros cât și cel selenios se reduc destul de ușor sub acțiunea celor mai variați reducători până la Se și Te elementare. Dimpotrivă, trecerea seleniului și telurului tetravalent, în stare hexavalentă, poate fi realizată doar sub acțiunea unor oxidanți dintre cei mai puternici.

16. Acidul selenios liber ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$), se obține cel mai ușor prin disolvarea seleniului pulverizat în HNO_3 diluat. Prin evaporarea soluției se separă sub forma unui cristal hidratat incolor, delicvescent în aer umed, pierzând treptat în aer uscat apa de cristalizare. Molecula de H_2SeO_3 este stabilă mai jos de + 70°, iar peste această temperatură se descompune în SeO_2 și apă, chiar și în soluție.

17. Prezența în acidul selenios a unei funcții bazice foarte slab manifestate apare prin reacția sa cu $HClO_4$ anhidru. In aceste condiții, reacția are loc după ecuația :



$$SeO(OH)_2 + HClO_4 = [Se(OH)_3]ClO_4$$

Sarea formată se prezintă ca o substanță cristalină incoloră, topindu-se la + 33° și foarte higroscopică. Proprietăți analoage are și *sulfatul de selenil* $(SeO)SO_4$, care poate fi obținut direct prin reacția dintre SeO_2 și SeO_3 prin încălzire (în tub închis).

18. Acidul teluros ($K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$) nu a fost obținut în stare liberă până acum, deoarece la eliminarea lui din soluție are loc separarea parțială a apei cu formarea unui hidrat mai sărac, de formulă generală $xTeO_2 \cdot yH_2O$. Acest hidrat pierde complet apa chiar la o slabă încălzire.

19. Prin disolvarea TeO_2 în acizi concentrați puternici, apare caracterul amfoter al acidului teluros, formându-se săruri ale telurului tetravalent, de exemplu, după ecuația :



$$TeO_2 + 4\,HJ \rightleftarrows TeJ_4 + 2\,H_2O.$$

In afară de halogenuri în stare solidă s'au putut obține de asemenea sărurile bazice sulfurice și azotice ale telurului tetravalent.

20. Formarea de săruri de tipul $M_2O \cdot xEO_2$ este foarte caracteristică pentru acizii sistemului și mai ales ai telurului ; printre acestea se cunosc, pentru seleniu, compuși cu $x = 2$ și 4, iar pentru telur $x = 2$, 4 și 6 ; foarte specific pentru acidul selenios și mai ales pentru acidul teluros este $x = 2$.

21. Printre alți derivați ai elementelor examinate, în starea lor tetravalentă, trebue menționate *oxihalogenurile* seleniului. Analog cu clorura de tionil, $SeOCl_2$ se obține încălzind împreună $SeCl_4$ și SeO_2 ; acesta este un lichid ușor, slab-gălbui, disolvând sulful, seleniul, telurul, bromul și iodul. Cu apa, $SeOCl_2$ se descompune în HCl și acid selenios. Punctul său de topire este + 9°, de fierbere 176°. Se mai cunosc $SeOF_2$ (temperatura de topire + 5°, de fierbere 124°) și $SeOBr_2$ (temperatura de topire + 42°, de fierbere 217°, cu descompunere). Pentru telur asemenea combinații nu sunt specifice.

Prin reacția acizilor teluros și selenios cu oxidanți energici ca $HClO_3$, se formează respectiv *acizii teluric* (H_2TeO_4) și *selenic* (H_2SeO_4). In stare liberă,

ambii se prezintă ca substanțe cristaline incolore, ușor solubile în apă. Tăria acidului selenic este aproximativ egală cu aceea a acidului sulfuric, pe când cel teluric este un acid foarte slab.

Sărurile acidului selenic (*seleniații*) sunt foarte apropiate prin toate proprietățile lor de sulfații corespunzători. Din contra, sărurile acidului teluric (*telurații*) se deosebesc, mai mult sau mai puțin, de ele. Astfel $BaTeO_4$ se obține din soluție în formă de cristale hidratate și se disolvă ușor în acid clorhidric. In apă se disolvă bine numai telurații metalelor monovalente mai active (Na și K).

Ambii acizi studiați sunt *oxidanți puternici* și reacționează, de exemplu, cu HCl, astfel:



$$H_2EO_4 + 2\ HCl \rightleftarrows H_2EO_3 + Cl_2 + H_2O$$

echilibrul acestei reacții în mediu acid se deplasează spre dreapta, iar în mediu alcalin spre stânga.

22. Cel mai simplu procedeu pentru obținerea H_2SeO_4, constă în oxidarea H_2SeO_3 cu ajutorul acidului cloric, sau pe cale electrolitică. Sărurile sale se formează cu ușurință prin acțiunea clorului asupra soluției alcaline de seleniți sau prin topirea acestora cu KNO_3. Pentru purificare, $BaSeO_4$ se separă, fiind greu solubil (în condiții obișnuite solubilitatea sa este de cca 8 mg la 100 g apă) și apoi se descompune cu o cantitate adecvată de acid sulfuric. Deoarece $BaSO_4$ e și mai greu solubil, echilibrul reacției:



$$BaSeO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + H_2SeO_4,$$

este practic complet deplasat spre dreapta. Prin evaporarea soluției obținute, sub vacuum, acidul selenic poate fi separat atât sub formă de cristal hidratat $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ (temp. de fuziune + 26°), cât și în stare anhidră (temp. de topire + 58°). E cunoscut de asemenea un cristal hidratat, de compoziție $H_2SeO_4 \cdot 4\ H_2O$ (temp. de topire — 52°).

H_2SeO_4 concentrat, fierbinte, disolvă nu numai argintul (ca de exemplu H_2SO_4), dar și aurul, totuși platina nu se disolvă în el.

Prin încălzire peste 260° acidul selenic pierde un oxigen și trece în H_2SeO_3. La fel cu acidul sulfuric, el este foarte higroscopic și carbonizează ușor diferite substanțe organice. Este interesant faptul că acidul iodhidric este oxidat de el mult mai încet decât de către acidul selenios. Sărurile lui H_2SeO_4 sunt mult mai puțin stabile la încălzire decât sulfații corespunzători și se descompun relativ ușor, cu pierdere de oxigen.

23. Sărurile acidului *teluric* ($K_1 = 7 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-1}$), se obțin cel mai ușor prin topirea teluriților cu KNO_3. Sărurile normale, de compoziție M_2TeO_3, se oxidează la 450° până la telurații respectivi, chiar sub acțiunea oxigenului din aer. Acidul teluric liber se obține lesne prin acțiunea telurului elementar asupra $HClO_3$ și se separă sub forma unui cristal hidratat incolor, de compoziție $H_2TeO_4 \cdot 2\ H_2O$. Ca și la acidul iodic (VII, § 4, 24), hidrogenul apei intrând în compoziția acestui cristal hidratat, poate fi înlocuit parțial sau total cu un metal. Astfel se cunosc săruri de compoziție Ag_6TeO_6 și Hg_3TeO_6 care corespund acidului (așa numit *ortoteluric*) hexabazic H_6TeO_6. Deși acesta, prin încălzire peste 160°, dă o pulbere incoloră, de compoziție H_2TeO_4, totuși această formă nu este caracteristică pentru telur. Toți telurații în stare solidă conțin cel puțin două molecule de apă de cristalizare, adică provin realmente din acidul ortoteluric. La temperaturi mai joase de + 10°, el se separă singur din soluție sub formă de cristal hidratat de compoziție $H_6TeO_6 \cdot 4\ H_2O$.

Acidul teluric încălzit la peste 300°, odată cu pierderea apei, dă naștere unei pulberi galbene de *trioxid de telur* (TeO_3). Prin încălzire, cam la 400°, acest oxid se descompune în TeO_2 și oxigen. Trioxidul de telur este practic insolubil în apă, acizi diluați sau baze. Soluțiile concentrate bazice îl disolvă totuși, cu formarea telurațiilor respectivi. Trioxidul de seleniu, analog TeO_3 nu este cunoscut.

24. Prin oxidarea seleniului elementar într'un câmp de efluvii electrice, cu ajutorul oxigenului sub presiune scăzută, se formează o substanță albă, extrem de higroscopică, de compoziție intermediară între SeO_2 și SeO_3, care prin disolvare în apă dă un amestec de acizi selenios și selenic. Nu s'a putut stabili deocamdată, dacă acest produs reprezintă un amestec de SeO_2 și SeO_3 sau a unuia dintre ei cu vreun oxid intermediar. E mai probabil că are loc formarea unui seleniat de seleniu $(SeO)SeO_4$ analog sulfatului (17).

§ 5. **Subgrupa cromului**. Elementele acestei subgrupe se caracterizează printr'o repartiție deosebită în natură. Conținutul în crom este apreciat la 0,006%, iar cel al analogilor săi din rând, scade astfel :

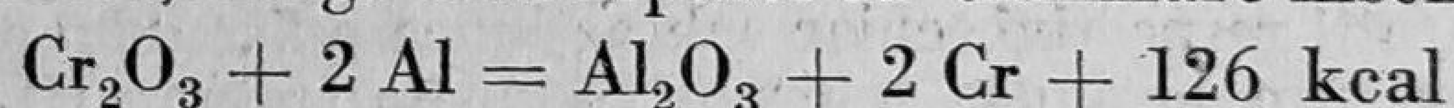
$$W\ (6 \cdot 10^{-4}) — Mo\ (3 \cdot 10^{-4}) — U\ (2 \cdot 10^{-5})$$

1. Cromul a fost descoperit în 1797 de către Vauquelin, Mo în 1778 de către Scheele, W tot de dânsul în 1781, iar U în 1789 de Klaproth.

Ca materie primă pentru obținerea cromului și compușilor săi servește *cromitul de fier natural* $(Cr_2O_3 \cdot FeO)$, din care se găsesc zăcăminte bogate în Cazahstan și Urali. Cel mai important minereu de molibden este *molibdenitul* (MoS_2), care se găsește în Caucazul de Nord, Cazahstan și Siberia Orientală. Tot acolo (și în Urali) există minereurile de bază pentru industriile de wolfram, *wolframitul* $(xFeWO_4 \cdot yMnWO_4)$ și *scheelitul* $(CaWO_4)$. Compușii uraniului se obțin de obicei din minereul de o compoziție foarte complexă, așa numita *pechblendă*.

2. Prima problemă la obținerea elementelor subgrupei cromului din minereurile enumerate este separarea oxizilor. In acest scop sunt folosite următoarele procedee : cromitul de fier se topește cu sodă în prezența oxigenului, iar Na_2CrO_4 format se reduce apoi cu cărbune până la Cr_2O_3. Na_2WO_4, obținut din $FeWO_4$ prin topire cu sodă, este descompus cu HCl, iar H_2WO_4, care se obține astfel, este încălzit până la trecerea în WO_3. Molibdenitul se trece în MoO_3 prin ardere în aer. Minereurile de uraniu se tratează cu acid azotic, iar după evaporarea extractului azotic, cât și a calcinării reziduului, se obține oxidul, de compoziție U_3O_8, adică $UO_2 \cdot 2\,UO_3$.

Pentru obținerea cromului în stare liberă se recurge mai ales la procedeul de extragere din oxid (Cr_2O_3) cu ajutorul pulberii de aluminiu metalic. Reacția, care începe prin încălzire, merge mai departe cu eliminare însemnată de căldură :



$$Cr_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Cr + 126\ \text{kcal}$$

Molibdenul, wolframul și uraniul pot fi obținuți prin reducerea oxizilor lor la temperaturi înalte cu carbon sau hidrogen.

In stare compactă elementele subgrupei cromului se prezintă ca metale albe strălucitoare. Constantele lor fizice cele mai importante sunt puse comparativ în tabela de mai jos :

Metalul / Compoziția	Cr	Mo	W	U
Greutatea specifică	7,1	10,2	19,3	18,7
Temperatura de topire (°C) . .	1800	2625	3370	1133
Temperatura de fierbere (°C) . .	2200	3700	5900	3500
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	7	20	18	2

Cromul este foarte dur şi sfărâmicios, uraniul este mai moale, putându-se prelucra relativ uşor. Molibdenul şi wolframul au proprietăţi intermediare. In raport cu apa şi aerul Cr, Mo şi W sunt perfect stabili în condiţii obişnuite, dar uraniul se oxidează uşor la suprafaţă.

Consumatori de bază ai Cr, Mo şi W sunt industriile metalurgice, care îi întrebuinţează la fabricarea diferitelor oţeluri speciale. Uraniul nu avea, până în ultimii ani, niciun fel de întrebuinţare practică. Importanţa sa însă a crescut enorm în legătură cu descoperirea metodei de eliberare a energiei intraatomice.

3. Ca şi în cazul manganului, din minereurile de Mo, Cr şi W nu se topesc metalele pure, ci aliajele lor cu procente ridicate de fier. Materia primă pentru prepararea *ferocromului* (30...60% Cr) este cromitul de fier. Molibdenitul este ars în prealabil în aer, trecând în MoO_3, din care se prepară apoi *feromolibdenul* (50...75% Mo). Pentru obţinerea *ferowolframului* (70...80% W) se pot folosi wolframiţii săraci în mangan.

4. Introducerea Cr, W şi Mo în compoziţia oţelurilor, măreşte considerabil duritatea lor. Asemenea oţeluri sunt mai ales utilizate la fabricarea ţevilor de puşti, de tunuri, a blindajelor, a arcurilor şi a unor piese de maşini. De obicei sunt foarte stabili faţă de diversele acţiuni chimice şi aproape că nu ruginesc.

5. Oţelul care conţine 15...18% W, 2...5% Cu şi 0,6...0,8% C, poate fi încălzit până la 1200° fără să-şi piardă duritatea. Cu peste 10% Cr, oţelul aproape că nu mai rugineşte şi de aceea se construesc din el vasele submarine. Aliajul cu 35% Fe, 60% Cr şi 5% Mo se deosebeşte prin rezistenţa sa faţă de acizi. Şi mai rezistente din acest punct de vedere sunt aliajele de Mo şi W, care pot servi în multe cazuri la înlocuirea Pt. Aliajul de W cu Al (numit „partinium"), este întrebuinţat la fabricarea motoarelor de automobil şi avion. Enumerarea de mai sus, care nu este nici pe departe completă, a aliajelor de Cr, W şi Mo, poate servi ca o ilustrare a importanţei acestor metale pentru industrie.

6. In afară de întrebuinţarea cromului la oţeluri speciale, el mai serveşte la acoperirea suprafeţelor metalice, cărora li se cere o mare rezistenţă la uzură (calibre, etc.). Acest cromaj se realizează de obicei pe cale electrolitică.

7. Intru cât wolframul este cel mai greu fuzibil dintre toate metalele, el se întrebuinţează pentru fabricarea filamentelor lămpilor electrice, a bobinajelor cuptoarelor electrice, a redresorilor de curent alternativ (numiţi kenotroni), cât şi la construcţia anticatozilor tuburilor puternice Roentgen. Actualmente filamentele lămpilor electrice se fac aproape exclusiv din wolfram obţinut prin reducerea oxidului său superior (WO_3) cu hidrogen la 1200°. O importanţă uriaşă o are W în producţia aliajelor extradure, întrebuinţate pentru plăcuţe (capete) la cuţitele de strung, burghie etc. Aliajele de acest fel („widia", „pobedit", etc.) conţin de obiceiu 80...85% W, 7...13% Co şi 5...7% C.

8. Activitatea *redresorului kenotron*, care are o largă întrebuinţare practică, se bazează pe capacitatea metalelor supraîncălzite de a emite electroni.

Schema kenotronului este arătată în fig. 166. El are înfăţişarea unui balon, cu vid înaintat, conţinând doi electrozi, unul compus dintr'o spirală de wolfram (*A*), al doilea dintr'o placă (*B*). Dacă un astfel de aparat, care are spirala incandescentă (dela o sursă separată de curent electric), este inclus într'un circuit de curent alternativ, cu spirala la negativ, electronii trec la cel de al doilea electrod, iar în circuitul închis apare curentul redresat. Dimpotrivă, dacă spirala este electrizată pozitiv, electronii din ea nu se desprind şi circuitul exterior rămâne deschis. Astfel sensul curentului rămâne neschimbat tot timpul, adică curentul alternativ se transformă într'unul continuu (mai exact devine constant). Avantajul fundamental al kenotronului faţă de alţi redresori constă în posibilităţile de redresare a curenţilor de tensiune foarte înaltă (până la 20 000 volţi).

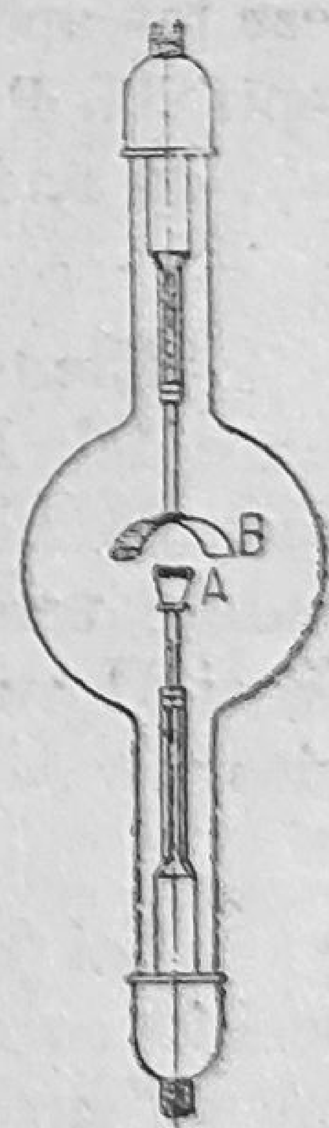


Fig. 166. — Schema kenotronului.

9. Extracţia mondială de minereuri de crom este cam de 1 milion tone anual. Molibdenul şi wolframul se scot în cantităţi mai mici, cca 20000 tone.

Trecând prin subgrupa cromului, de sus în jos (Cr — U), se observă o schimbare interesantă a caracterului activităţii chimice a metalelor. In direcţia Cr — Mo — W aceasta scade repede; prin schimbarea ulterioară a wolframului cu uraniu ea creşte cu un salt brusc, uraniul dovedindu-se un element mai activ decât însuşi cromul.

Fluorul reacţionează energic cu toate metalele de mai sus, chiar la rece, iar oxigenul numai la temperaturi ridicate. La o încălzire suficientă, cromul se combină energic cu ceilalţi halogeni şi cu metaloizi ca S, N, C, Si şi B. *Molibdenul* reacţionează la cald cu carbonul, bromul şi clorul, dar nu cu iodul. *Wolframul* nu se combină direct nici cu iodul şi nici cu bromul, iar cu clorul începe să reacţioneze numai când este încălzit la roşu. In schimb *uraniul* se aprinde într'o atmosferă de oxigen sau halogeni la 500° şi se uneşte direct cu sulful, iar la 1000° cu azotul. Imposibilitatea de a reacţiona cu hidrogenul chiar la temperaturi înalte este comună pentru toate elementele din această subgrupă.

Pulberea de uraniu metalic descompune încet apa, chiar la temperatura normală şi reacţionează violent cu acizii. Sub formă de metale compacte U şi Cr sunt solubili chiar în HCl şi H_2SO_4 diluaţi. Asupra molibdenului, aceştia aproape că nu acţionează, însă acest metal se disolvă în H_2SO_4 concentrat şi fierbinte. Faţă de toţi acizii obişnuiţi, wolframul e foarte stabil (în afară de apa regală) şi poate fi uşor trecut în stare solubilă prin topire cu carbonat de sodiu (Na_2CO_3) în prezenţa unui oxidant puternic, ca de exemplu $KClO_3$. Cr, Mo şi W sunt practic insolubili în acid azotic la rece, iar uraniul reacţionează destul de lent cu el.

10. In seria lui Volta, cromul se situează între Zn şi Fe; cu toate acestea, la rece, metalul introdus în HCl nu începe să se disolve imediat. Acest fapt este datorit, după cât se pare, prezenţei unui strat foarte fin (şi de aceea invizibil) de oxid (Cr_2O_3), foarte puţin activ chimic, împiedecând reacţia metalului cu acidul. Acest oxid se disolvă în HCl prin încălzire şi poate fi de asemenea înlăturat printr'o simplă decapare mecanică a suprafeţei cufundate. La aer, cromul devine iar pasiv, astfel el se oxidează în aer, însă stratul de oxid rezultat apără mai departe metalul de distrugere, aşa că oxidarea, practic, nu este perceptibilă. Prin formarea unui asemenea strat se explică probabil şi pasivitatea cromului faţă de acidul azotic (şi alţi oxidanţi) caracteristică de asemenea şi pentru analogii săi.

Elementele subgrupei cromului au compuşi corespunzând diferitelor valenţe dela II la VI. Dintre ei deocamdată au o mică utilizare practică numai compuşii elementelor *hexavalente* şi ai *cromului trivalent*, dintre care, din punct de vedere tehnic, sunt mai importanţi preparaţii cromici. Oxizii inferiori ai Mo, W şi U sunt încă destul de puţin studiaţi. Toţi compuşii uraniului sunt otrăvitori.

Cei mai caracteristici compuşi ai elementelor subgrupei cromului sunt acei în care aceste elemente sunt *hexavalente*. Dintre trioxizii corepunzând acestor valenţe (EO_3), numai MoO_3 şi WO_3 se formează prin încălzirea metalelor propriu zise în aer, ceilalţi doi trioxizi, CrO_3 şi UO_3, pot fi obţinuţi pe o cale indirectă (ca rezultat al unor compuşi mai complecşi). In tabela următoare putem compara unele proprietăţi ale trioxizilor în chestiune.

Proprietăţi \ Oxidul	CrO^3	MoO_3	WO_3	UO_3
Căldura de formare din elemente (kcal/mol-g)	148	180	194	293
Coloarea	roşu închis	incolor	galben deschis	portocaliu
Temperatura de topire (^{0}C)	196	795	1473	se descompune
Caracterul chimic	acid	acid	acid	amfoter

CrO_3 fiind o anhidridă acidă tipică, atrage energic umiditatea din aer şi se disolvă uşor în apă, formând *acidul cromic* H_2CrO_4, cunoscut numai în soluţie şi având o tărie medie. *Anhidrida cromică* este otrăvitoare, fiind un oxidant foarte puternic. Incălzită peste punctul de topire, ea se descompune pierzând oxigenul. Dimpotrivă MoO_3 fierbe la 1155⁰ fără a se descompune.

Solubilitatea MoO_3 şi WO_3 în apă este foarte slabă (respectiv 0,4 şi 0,02 g la litru). Ambii oxizi se disolvă în schimb uşor în baze, cu formare de săruri ale acizilor *molibdenic* şi *wolframic*. Aceştia din urmă se prezintă în stare liberă ca nişte pulberi aproape insolubile în apă, de coloare albă (H_2MoO_4) sau de culoare galbenă (H_2WO_4). Fiind încălziţi, ambii acizi pierd uşor apa şi se transformă în trioxizii corespunzători.

Prin fierberea trioxidului de uraniu cu apa obţinem *hidratul de uraniu* $UO_2(OH)_2$ — sau *acidul uranic* — H_2UO_4, practic insolubil şi de culoare galben-portocalie. Sub acţiunea bazelor UO_3 nu se disolvă, obţinându-se în schimb sărurile acidului uranic insolubile în apă. Acizii dimpotrivă disolvă cu uşurinţă UO_3, formându-se sărurile ionului $UO_2^{\cdot\cdot}$ (*uranil*) colorate în galben-verzui. Majoritatea acestora cristalizează bine şi se disolvă uşor în apă. Dintre ele, azotatul de uranil [$UO_2(NO_3)_2$] este preparatul de uraniu cel mai obişnuit în comerţ.

În şirul Cr — Mo — W — U, tăria acizilor H_2EO_4 scade repede, iar la [$UO_2(OH)_2$] proprietăţile bazice predomină asupra celor acide. Majoritatea sărurilor lor sunt greu solubile în apă. Dintre compuşii metalelor de mai sus, mai des întâlniţi, uşor solubili sunt : *cromaţii* de N·a, K·, Mg şi Ca, *wolframaţii* şi *molibdaţii* de K· şi Ṅa·, dar *uranaţii* acestora cu doi cationi sunt practic insolubili în apă. Sărurile *cromice* sunt de regulă colorate în galben-deschis, culoarea ionului CrO_4'', cele *molibdenice* şi *wolframice* sunt incolore.

11. Molibdatul de sodiu se întrebuinţează în industriile coloranţilor, de ceramică şi a cauciucului. $CaMoO_4$ înlocueşte cu succes, în aliajele de oţeluri speciale, feromolibdenul faţă de care are avantajul că nu conţine deloc sulf. Wolframatul de sodiu este utilizat în industria textilă şi în fotografie, $CaWO_4$ în roentgenotehnică (la fabricarea ecranelor luminoase). Compuşii molibdenului au o largă aplicare în cataliza diferitelor reacţii de hidrogenare.

12. Wolframaţii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase tratate cu reducători dau produse de reducere parţială, aşa zisele „*bronzuri wolframice*", care se prezintă ca substanţe care cristalizează frumos, având un luciu metalic intens şi fiind bune conducătoare de electricitate. In legătură cu condiţiile reducerii, coloraţia lor poate fi foarte variată (galbenă, albastră, roşie, etc.), şi de obicei foarte frumoasă. Această proprietate, împreună

cu stabilitatea bronzurilor wolframice față de diferiți agenți externi, permite întrebuințarea lor la fabricarea coloranților de cea mai bună calitate pentru industria poligrafică. Din punct de vedere chimic, aceste interesante combinații sunt foarte puțin studiate, așa că relativ la constituția lor nu se poate spune nimic precis.

In afară de acizii de tipul H_2EO_4 există pentru crom și analogii săi acizi corespunzând formulei generale : $H_2E_2O_7$, similari prin structură acidului pirosulfuric. Cel mai important dintre aceștia este acidul *bicromic* $H_2Cr_2O_7$, cunoscut numai în soluție; sărurile bicromice (bicromații) în special $K_2Cr_2O_7$ și $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$, sunt cele mai uzitate, constituind materia primă pentru obținerea celorlalte combinații ale acestui element. Ambele săruri au o largă întrebuințare într'un număr de ramuri industriale.

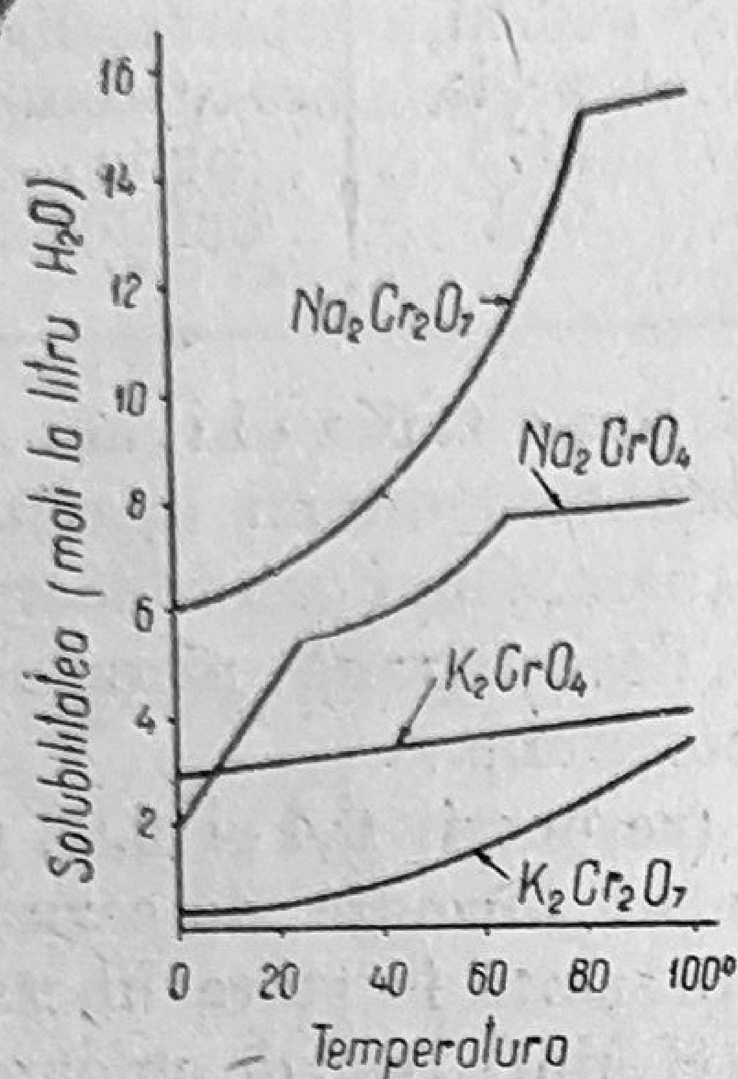


Fig. 167.— Solubilitatea cromaților și bicromaților.

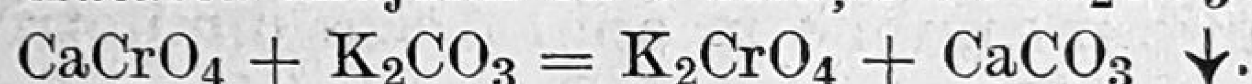
Solubilitatea bicromaților este în general, mai mare decât aceea a cromaților corespunzători. Atât în stare solidă cât și în soluție majoritatea bicromaților sunt colorați la fel ca și ionul Cr_2O_7'', în roș-portocaliu.

13. In tehnică bicromatul de potasiu și cel de sodiu se obțin direct din cromitul de fier natural. Acesta se topește la aer cu K_2CO_3 în prezența varului, obținându-se conform reacției :



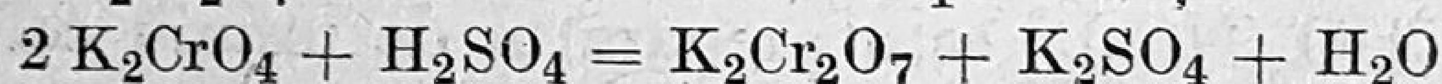
$$4\,Fe(CrO_2)_2 + 8\,K_2CO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8\,K_2CrO_4 + 8CO_2.$$

Se formează cromatul de potasiu. $CaCrO_4$ care se formează concomitent, se trece în sarea de potasiu, prin tratarea aliajului cu o soluție de K_2CO_3 :



$$CaCrO_4 + K_2CO_3 = K_2CrO_4 + CaCO_3 \downarrow.$$

Soluția de K_2CrO_4 se filtrează de $CaCO_3$ și Fe_2O_3 și se evaporă, iar apoi se acidulează cu acid sulfuric. Astfel $K_2Cr_2O_7$ care se formează după ecuația :



$$2\,K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

cristalizează.

Trecerea cromatului în bicromat se face în scopul realizării unui randament mai mare prin cristalizare, deoarece $K_2Cr_2O_7$ este mult mai puțin solubil în apă decât K_2CrO_4.

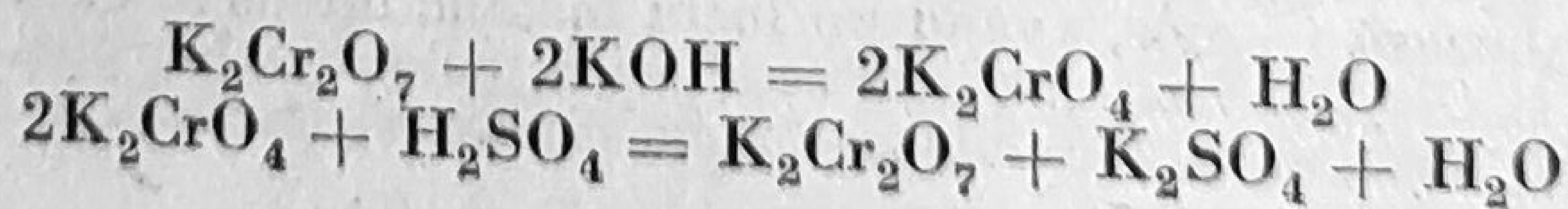
14. In contact cu pielea sau cu membranele mucoase, cromații și bicromații provoacă iritații locale, uneori și ulcerații. Bicromații acționează mai puternic decât cromații. Lucrând mai mult timp într'o atmosferă conținând peste 1 mg acid cromic la 1 m^3 de aer, poate surveni perforarea cartilajului nazal.

Soluțiile de săruri *bicromice* au reacția acidă la turnesol, care se datorește faptului că ionul Cr_2O_7'' reacționează cu apa, formând ioni de H' și CrO_4'' în conformitate cu echilibrul :



$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4' \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2CrO_4''$$

După cum se vede din ecuație, adăugarea de acizi în soluție (adică de ioni de H') trebue să deplaseze echilibrul spre stânga; din contră adăugarea de alcali (OH') îl deplasează spre dreapta. In consecință se obțin ușor din bicromați cromați și invers, după reacțiile :



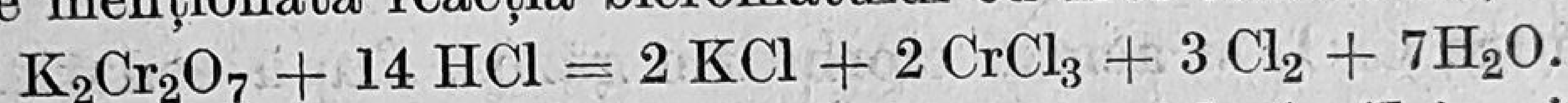
$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$
$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

15. Acidul cromic ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$) și bicromic ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$), sunt primii reprezentanți din seria așa numiților *isopoliacizi* caracteristici cromului, cât și analogilor săi din serie, de formulă generală $H_2O \cdot xEO_3$, cunoscuți sub formă de săruri, de o compoziție $M_2O \cdot xEO_3$. In cazul $x = 1$, se obțin compuși de felul M_2EO_4, în cazul $x = 2$ — $M_2E_2O_7$ și $x = 3$ — $M_2E_3O_{10}$ etc. Astfel, în diferite reacții, în soluțiile compușilor de uraniu hexavalent, nu se formează uranați simpli (M_2UO_4), ci aproape întotdeauna *diuranați* mult mai specifici pentru acesta ($M_2U_2O_7$). Se cunosc și *poliuranați* de tip $M_2[U_6O_{19}]$, în care M = Na sau K.

Tipul limită al isopoliacizilor ($x = \infty$) este anhidrida respectivă liberă. MoO_3 și WO_3, care fac parte din această grupă, se formează, după cum am văzut, direct prin încălzirea la roșu a metalelor în aer. Trioxidul de uraniu poate fi obținut printr'o ușoară încălzire la roșu a azotatului de uranil (încălzind mai tare, se formează U_3O_8). Cristale în formă de ace de CrO_3 se separă cu timpul într'o soluție de 10% $K_2Cr_2O_7$ în H_2SO_4 concentrat (4 : 1 în volume).

Din cauza nestabilității relative a ionului de Cr_2O_7'' *sărurile acizilor cromici* sunt *oxidanți puternici* în mediu acid (cromul devenind trivalent). De exemplu, chiar la rece, ele oxidează H_2S, H_2SO_3 și HJ, iar prin încălzire chiar HBr și HCl. Posedând însușiri oxidante foarte puternice, amestecul în volume egale de soluții saturate la rece de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 concentrat (așa zisul *amestec cromic*) este deseori întrebuințat în laboratoare pentru spălarea vaselor.

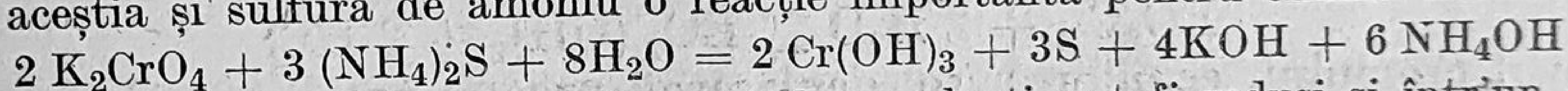
16. Dintre diferitele manifestări ale intensei activități oxidante a cromului hexavalent, trebue menționată reacția bicromatului cu HCl concentrat, după ecuația:



$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 3\,Cl_2 + 7H_2O.$$

Aceasta este interesantă prin faptul că are loc *numai la încălzire* și de aceea este întrebuințată pentru obținerea clorului în cantități mici, deoarece îndată ce se oprește încălzirea încetează și degajarea clorului.

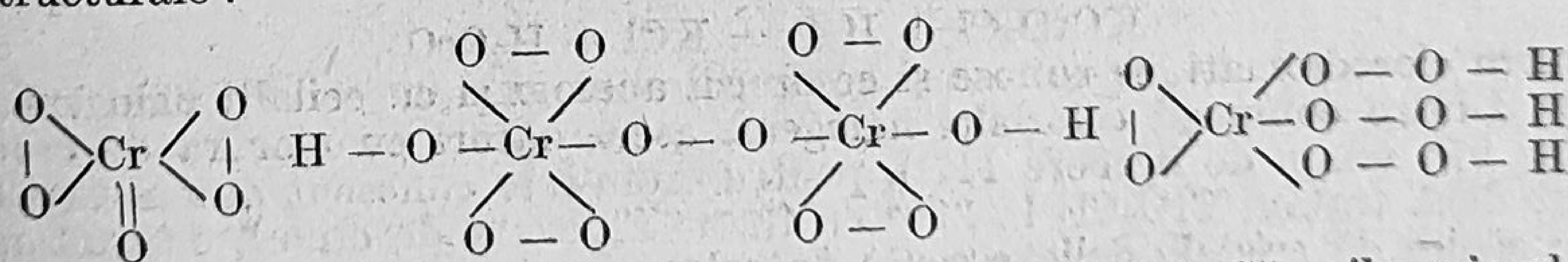
Prin acțiunea reducătorilor foarte puternici, compușii cromului hexavalent pot fi reduși chiar și în mediu neutru sau chiar în mediu slab alcalin. Astfel prin încălzire are loc între aceștia și sulfura de amoniu o reacție importantă pentru chimia analitică:



$$2\,K_2CrO_4 + 3\,(NH_4)_2S + 8H_2O = 2\,Cr(OH)_3 + 3S + 4KOH + 6\,NH_4OH$$

17. Spre deosebire de crom, Mo și W hexavalenți pot fi reduși și într'un mediu acid, însă numai de reducători puternici. Astfel, prin acțiunea hidrogenului născând, procesul are loc cu o formare consecutivă de compuși colorați caracteristici pentru gradele inferioare de oxidare.

18. Pentru toate elementele subgrupei cromului este caracteristică formarea de compuși *peroxidici* prin reacție cu H_2O_2. In cazul cromului, în afară de peroxidul albastru CrO_5, se mai cunosc de asemenea sărurile peracizilor de compoziție $HCrO_6$ (sau $H_2Cr_2O_{12}$) și H_3CrO_8. Rezultatele studiului proprietăților chimice și magnetice ale compușilor examinați (fără a se preciza totuși greutățile lor moleculare), pledează în sensul următoarelor formule structurale:



Astfel valența cromului în ambii peracizi se dovedește diferită. Sărurile primului dintre acești acizi sunt de obicei colorate în albastru, iar sărurile celui de al doilea în roșu. Formarea unora sau altora depinde de condițiile reacției. Unele dintre ele au fost separate și în stare izolată. Astfel, adăugând cu încetul 30% H_2O_2 într'o soluție de $K_2Cr_2O_7$, răcită la 0°, se pot obține cristale albastre-violacee de compoziție $KCrO_6 \cdot H_2O$. Spre deosebire de acest produs care se descompune încet chiar la temperaturi obișnuite, cristalele de K_3CrO_8, de coloare cafenie-roșcată, sunt destul de stabile în condiții obișnuite; abia peste 170° se descompun rapid și cu explozie. Ele pot fi preparate prin acțiunea H_2O_2 30% asupra unei soluții de K_2CrO_4, conținând un mare exces de KOH. In soluție apoasă, toți compușii

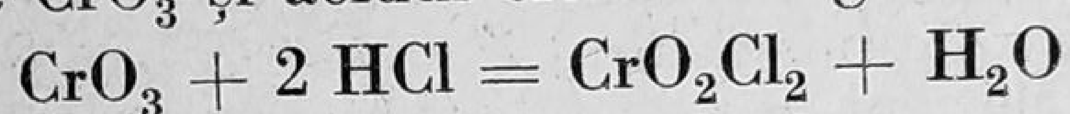
peroxidici ai cromului sunt nestabili, descompunându-se repede cu eliminare de oxigen şi formare de ioni CrO_4'' (în mediu alcalin) sau $Cr^{\cdots}$ (în mediu acid). Ceva mai stabil este peroxidul de crom într'o soluţie eterică. Reacţia sa de formare este utilizată şi în chimia analitică pentru identificarea cromului.

19. Produşii peroxidici ai wolframului şi molibdenului corespund mai ales tipului M_2EO_x, unde x variază între 5 şi 8. Toţi provin din elemente hexavalente şi conţin în radicalul acid dela una până la patru grupe peroxidice $-O-O-$, ce înlocuesc diferiţi atomi ai oxigenului. Aşa, de exemplu, Na_2MoO_8 roşu poate fi obţinut prin acţiunea H_2O_2 30% asupra unei soluţii saturate de Na_2MoO_4 la 0°. Această combinaţie explodează puternic la încălzire, iar la temperatura camerei pierde încet oxigenul, trecând în Na_2MoO_6 galben. Acesta din urmă se descompune cu explozie abia când e încălzit la 200°. In soluţie apoasă, toţi peroxizii compuşilor de molibden şi wolfram se descompun mai mult sau mai puţin repede, cu pierderea oxigenului.

20. In ceea ce priveşte uraniul, dintre produşii peroxidici este caracteristic îndeosebi *hidratul peroxidului*, de coloare galbenă, de compoziţia $UO_4 \cdot 3\,H_2O$ şi care poate fi precipitat prin acţiunea H_2O_2 asupra unei soluţii saturate de $UO_2(NO_3)_2$. La încălzirea acestui compus până la 100° se desprinde o moleculă de apă, iar peste această temperatură se ajunge la o descompunere cu desprinderea oxigenului. Incălzirea precaută a UO_4 este metoda cea mai bună pentru obţinerea UO_3 în stare absolut pură.

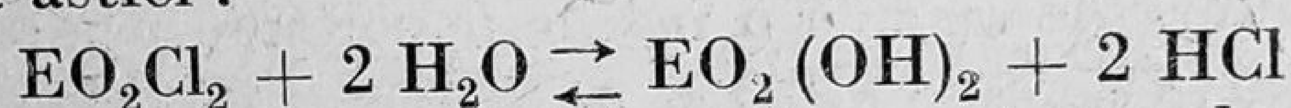
Dintre sărurile peracizilor ce pot fi obţinuţi prin acţiunea H_2O_2, cât şi a unei baze asupra soluţiei de $UO_2(NO_3)_2$, cele mai caracteristice pentru uraniu sunt cele de tipul M_4UO_8 şi M_2UO_6. Şi unele şi altele se separă de obicei cu apă de cristalizare. Nu rareori ele dau şi compuşi de adiţie cu H_2O_2 sau UO_4, ceea ce duce la formarea de peruranaţi de compoziţie mai complexă. In toţi compuşii săi peroxidici uraniul este, după cum se vede, hexavalent.

In reacţia dintre CrO_3 şi acidul clorhidric gazos, după ecuaţia :



$$CrO_3 + 2\,HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$$

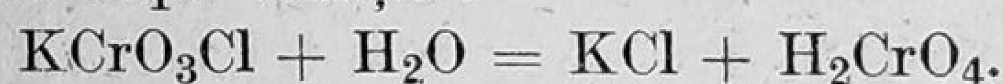
se formează *clorura de cromil*, lichid roşu-brun. Compuşii de tipul EO_2Cl_2 (solizi în condiţii obişnuite) sunt cunoscuţi de asemenea pentru : Mo, W şi U. Toţi reacţionează cu apa astfel :



$$EO_2Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows EO_2\,(OH)_2 + 2\,HCl$$

In cazul cromului, echilibrul se deplasează practic total spre dreapta, iar în cazul uraniului spre stânga, Mo şi W ocupând o poziţie intermediară. Clorura de cromil este un oxidant puternic, spre desosebire de analogii ei.

21. In afară de produsul de substituire cu clor a ambilor hidroxili ai acidului cromic, — clorura de cromil — este cunoscut şi acidul *clorocromic* sub formă de săruri, în mod analog cu acidul cloro-sulfonic, monobazic, de compoziţie $CrO_2(OH)Cl$. Sărurile sale se obţin prin tratarea cromaţilor cu mici cantităţi de HCl concentrat. In mediu acid ei pot fi recristalizaţi, dar într'un mediu alcalin şi neutru, ei se descompun cu apa, cu formare de cloruri şi de acid cromic după ecuaţia :



$$KCrO_3Cl + H_2O = KCl + H_2CrO_4.$$

Ca şi pentru clorocromaţi, se cunosc şi compuşii analogi şi cu ceilalţi halogeni.

22. Dintre compuşii celorlalţi halogeni, asemănători cu clorura de cromil (temp. de fuziune 97°, temp. de fierbere 117°), pentru crom este cunoscut numai CrO_2F_2, putând fi obţinut dacă tratăm CrO_2Cl_2 la 200° cu fluor. Fluorura de cromil este un gaz cafeniu, care prin răcire dă cristale delicvescente de coloare roşie-cafenie. Acestea, prin polimerizare, se transformă dela sine în cristale de coloare cenuşie-deschisă, care se topesc abia la 200°.

Molibdenul şi wolframul formează cu fluorul, clorul şi în parte şi cu bromul, produse de compoziţie EO_2Hal_2, precum şi $EOHal_4$. Ca exemplu avem WO_2Cl_2 galben, ce se topeşte la 266°, uşor volatil şi $WOCl_4$ (cu temp. de fuziune 209° şi cea de fierbere 232°). Cu sărurile halogenice corespunzătoare ale unor metale monovalente, aceştia formează uşor compuşi binari, mai ales de tipul $EO_2Hal_2 \cdot 2\,MHal$ şi $EOHal_4 \cdot MHal$. Acidul molibdenic cu acid sulfuric concentrat poate da un produs cristalin al molibdenului ($MoO_2^{\cdot\cdot}$) delicvescent, incolor, de compoziţie MoO_2SO_4.

23. Pe când pentru molibden și wolfram sunt puțin caracteristici produșii ionilor lor $MoO_2^{\cdot\cdot}$ și $WO_2^{\cdot\cdot}$, multe săruri ale *uranilului* ($UO_2^{\cdot\cdot}$) joacă un rol foarte important în chimia uraniului. In soluție apoasă, aceste săruri sunt complet stabile, fiind supuse doar unei hidrolize neînsemnate. In afară de apă, mulți compuși ai uraniului [spre exemplu $UO_2(NO_3)_2$] se mai disolvă bine atât în alcool cât și în eter. Cu sărurile corespunzătoare ei formează lesne compuși dubli.

Clorura de uranil se separă din soluție de obiceiu sub formă de cristal hidratat galben-verzui, de compoziție $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$, *azotatul* $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ galben-citron, *sulfatul* $UO_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$ verde-gălbui. Toate trei sunt ușor solubile în apă. Prin acțiunea sulfurii de amoniu asupra soluțiilor acestor săruri se depune un precipitat brun de sulfură de uranil UO_2S, aproape insolubil în apă, dar ușor solubil în acizi diluați. La aer și în stare umedă el trece repede în $UO_2(OH)_2$.

24. Numai pentru : Mo, W, și U se cunosc compușii substituirii totale a oxigenului din trioxizi EO_3 cu halogenii. Fluorurile acestor elemente se formează pe calea reacției directe a fluorului cu ele (în cazul uraniului numai în prezența unor mici cantități de clor) și spre deosebire de SF_6, ele se prezintă ca substanțe extrem de active. Mai jos se pot vedea date caracterizând însușirile lor fizice :

Fluorura	MoF_6	WF_6	UF_6
Coloare	incolor	incolor	gălbui
Temperatura de topire (°C) .	18	2	69 (presiune)
Temperatura de fierbere (°C)	35	18	56

După cum se vede, toate cele trei substanțe sunt ușor fuzibile și foarte volatile. In special WF_6, deși are greutatea moleculară foarte mare (aproape 300), este totuși gazos în condiții normale, iar UF_6 și mai greu, se evaporă lesne chiar la o slabă încălzire. Cu apa, fluorurile de mai sus se descompun ușor, dând naștere la *oxifluoruri* EOF_4 și EO_2F_2.

25. Compuși de tipul $EHal_6$ cu alți halogeni sunt cunoscuți numai pentru wolfram. WCl_6, violet închis, are structura unui octaedru drept cu wolframul în centru ($d_{WCl} = 2{,}26$ Å). Acesta se obține pe calea unei combinări directe prin încălzirea elementelor și este o substanță cristalină ce se topește la 284° și fierbe la 337°. Se disolvă bine în alcool și eter, este practic insolubil în apă la rece, dar este descompus ușor de aceasta prin încălzire, cu formare de $WOCl_4$ și WO_2Cl_2. Proprietăți similare le posedă și WBr_6, de coloare albastră-negricioasă.

26. *Sulfurile* care corespund oxizilor EO_3 sunt cunoscute numai pentru W și Mo. Trecând un curent de H_2S în soluții de molibdați și wolframați, are loc o substituire treptată a oxigenului de către sulf, cu formare de compuși, de exemplu din seria :

K_2WO_4	$K_2WSO_3 \cdot H_2O$	$K_2WS_2O_2 \cdot H_2O$	$K_2WS_3O \cdot H_2O$	K_2WS_4
incolor	gălbui	galben	galben	portocaliu

Tiosărurile corespunzătoare tipurilor enumerate sunt ușor solubile în apă, din care cauză nu se formează niciun precipitat în momentul trecerii de H_2S. Printr'o acidulare puternică a combinațiilor de mai sus, în soluțiile lor, ele se descompun totuși după schema :

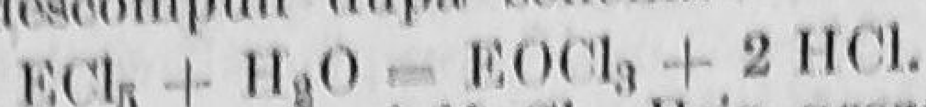


$$K_2ES_4 + 2\,HCl = ES_3 + H_2S + 2\,KCl.$$

MoS_3 și WS_3, practic insolubili în apă, se obțin sub formă de precipitat cafeniu închis. Prin încălzire la aer, ambele sulfuri se oxidează ușor, iar prin încălzire la roșu în absența oxigenului pierd sulful și trec în sulfurile ES_2.

27. Compușii studiați ai elementelor *pentavalente* din subgrupa examinată sunt relativ puțini. Formându-se ca produs intermediar în reacția uraniului cu clorul, UCl_5 se prezintă ca niște cristale verzi la lumina reflectată și roșii prin transparență, trecând treptat, chiar la temperatura obișnuită, în UCl_4 cu degajare de clor. Pentaclorura de wolfram WCl_5 poate fi obținută prin distilarea repetată a WCl_6 într'un curent de hidrogen, iar pentaclorura de molibden ($MoCl_5$) prin încălzirea pulberii de Mo într'un curent de clor. Ambele cloruri au un aspect cristalin, coloarea verde-neagră, topindu-se respectiv la 248° și 194° și fierbând la 276° și 268°, fără să se descompună. Densitatea vaporilor lor (WCl_5 de coloare galben-verzui, $MoCl_5$ roșu închis), ne indică greutăți moleculare simple, corespunzând formulei ECl_5. Pentru wolfram, în afară de clorură, mai este cunoscută WBr_5, violet-cafenie, topindu-se la 276° și fierbând la 333° cu o descompunere parțială. E interesant faptul că

$MoCl_5$ nu conduce practic curentul electric nici în stare solidă, nici topit. Structura moleculei sale corespunde unei bipiramide triunghiulare cu atomul de Mo în centru ($d_{MoCl} = 2,27$ Å). Cu apa WCl_5 și $MoCl_5$ se descompun după schema:



$$ECl_5 + H_2O = EOCl_3 + 2\,HCl.$$

Deosebit de violent are loc reacția în cazul $MoCl_5$. Prin prezența concomitentă în soluție a clorurilor unor metale monovalente pot să fie separați compușii dubli, în formă de cristale de coloare verde, de exemplu $WOCl_3 \cdot 2KCl$ și $MoOCl_3 \cdot 2KCl$. Corespunzând aceluiași tip $EOHal_3 \cdot 2\,MHal$, se cunosc și compuși dubli pentru $MoOF_3$, $MoOBr_3$ și $CrOCl_3$, dar nu în stare liberă. In special sărurile de compoziție $CrOCl_3 \cdot 2\,MCl$, în care pentavalența acestui element poate fi considerată ca pe deplin verificată, sunt deocamdată, dintre compușii cromului, singurele cunoscute.

Prin acțiunea amoniacului asupra soluțiilor compușilor de molibden pentavalent, se precipită un praf cafeniu de $MoO(OH)_3$. Din acesta, încălzit într'un curent de gaz carbonic, se poate obține Mo_2O_5 negru-violet. Pentru wolfram nu a fost deocamdată exact stabilită existența unui oxid analog. In cazul uraniului, acesta poate fi obținut prin tratarea U_3O_8 cu bicarbonat de potasiu.

28. Pentru crom, unul dintre produsele *tetravalente* este între altele hidratul bioxidului. El se formează în reacția dintre $K_2Cr_2O_7$ cu KJ sau K_2SO_3 fără o acidulare a soluției și se prezintă ca un praf greu solubil în apă. In realitate acest compus poate fi considerat ca $(CrO)_2CrO_4 \cdot aq$.

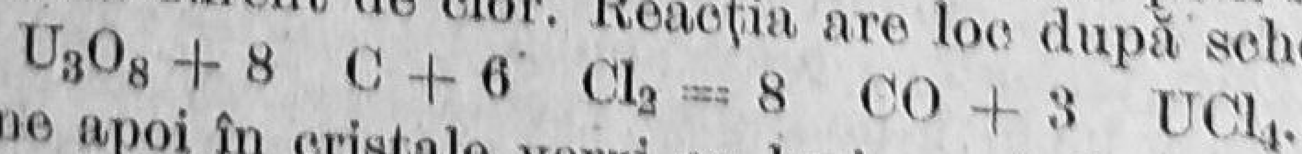
Bioxizii (EO_2) analogilor cromului se formează ca produși intermediari în reacția metalelor respective și pot fi obținuți și prin reducerea treptată a oxizilor superiori (EO_3) cu hidrogenul. Temperaturile de formare din elemente pentru: MoO_2, cafeniu-violet, WO_2 cafeniu și UO_2 negru-cafeniu, sunt respectiv: 143, 131 și 270 cal la mol-gram de bioxid. Toți sunt insolubili în apă, au un caracter slab bazic, iar prin încălzire la aer trec ușor în trioxizii respectivi (în afară de U, care dă U_3O_8). MoO_2, greu solubil în acizi, conduce destul de bine curentul electric. Bioxidul de uraniu se deosebește printr'o temperatură de topire foarte ridicată, 2176°.

29. Dintre analogii după constituție ai compușilor sulfului, *sulfurile*, MoS_2 constitue cel mai important minereu de molibden întâlnit în natură. Cele mai însemnate zăcăminte de MoS_2 se găsesc în Australia, America de Nord și Norvegia. Bisulfura de wolfram (WS_2) poate fi obținută din WS_3 prin încălzire, fără exces de aer. Ambele sulfuri sunt insolubile în apă și stabile față de ea. Din contra US_2, negru-cenușiu, format prin încălzirea directă a elementelor, se descompune încet cu apa și repede cu acizii. Deosebit de violent decurge reacția cu HNO_3. Prin încălzire în aer, toate sulfurile ES_2 ard ușor, cu formare respectiv de MoO_3, WO_3 și U_3O_8. Bisulfura de molibden este uneori întrebuințată ca unsoare pentru suprafețele de frecare ale unor piese lucrând sub mare presiune.

30. Dintre sărurile aferente bioxizilor EO_2, s'a obținut pentru crom numai CrF_4, cafeniu, prin acțiunea fluorului la 400...500° asupra Cr sau CrF_3. El este un compus volatil, descompunându-se chiar la 150° în aer umed și care atacă sticla. Reacția $CrCl_3$ cu clorul, la 700°, duce la formarea $CrCl_4$ stabil numai în faza gazoasă.

Pentru Mo și W se cunosc aproape numai cloruri ce se formează ca rezultat al reacției MoO_2 cu clorul prin încălzire. $MoCl_4$, cafeniu, se evaporă ușor sub formă de vapori galbeni. WCl_4, brun cenușiu, în schimb nu este deloc volatil, iar cristalele sale pot fi obținute printr'o încălzire puternică a vaporilor de WCl_6 într'un curent de hidrogen. Ele sunt foarte higroscopice și se descompun cu apa. Proprietăți analoage posedă de asemenea și WJ_4 negru.

31. Sărurile provenind dela cationul $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ se formează prin disolvarea uraniului metalic (sau a UO_2) în acizi care nu sunt în același timp oxidanți. Toate posedă însușiri reducătoare destul de puternice și la fel cu ceilalți compuși solubili ai uraniului, sunt foarte otrăvitoare. Soluțiile lor au o coloare roșie (coloarea ionului $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) și se turbură cu timpul, ca urmare a formării treptate de săruri bazice greu solubile. Sărurile halogenate pot fi și ele obținute pe calea reacției directe dintre elemente. UF_4, verde, se topește cam la 1000° și este aproape insolubil în apă. Cu fluorurile metalelor alcaline dă compuși dubli de tipul $MF \cdot UF_4$. Tetraclorura de crom se obține cel mai lesne prin încălzirea amestecului de U_3O_8 cu cărbune într'un curent de clor. Reacția are loc după schema:



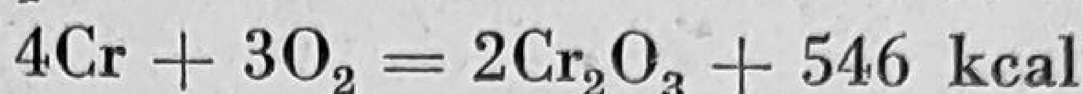
$$U_3O_8 + 8\;C + 6\;Cl_2 = 8\;CO + 3\;UCl_4.$$

UCl_4 distilă și se depune apoi în cristale verzi cu luciu metalic; se topește la 567°, fierbe la 618° și se disolvă în apă, cu descompunere puternică. Foarte asemănători în proprietăți

cu ea sunt şi UBr_4, negru-cafeniu şi UJ_4, negru. Dintre celelalte săruri de uraniu tetravalent, trebue menţionat sulfatul $U(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ sau $U(SO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$. Prin acţiunea ei alcalină asupra soluţiilor de săruri ale U poate fi separat un precipitat abundent, cafeniu - roşcat de hidroxid de uraniu $[U(OH)_4]$, oxidându-se uşor până la acid uranic, chiar sub influenţa oxigenului din aer.

32. Oxidul U_3O_8, verde-negricios, format prin încălzirea uraniului în aer sau a compuşilor săi, trebue considerat din punct de vedere chimic ca o sare uranică a acidului uranic $U(UO_4)_2$, formulă care ne arată că el provine dela $U(OH)_4$ ca bază şi $UO_2(OH)_2$ ca acid şi prin urmare conţine simultan atomi de uraniu de valenţă diferită. O structură asemănătoare o are probabil şi oxidul violet al wolframului, W_4O_{11}, format prin încălzirea unui amestec de WO_2 şi WO_3, luat în raport molecular de 1:3 şi în atmosfera unui gaz inert oarecare.

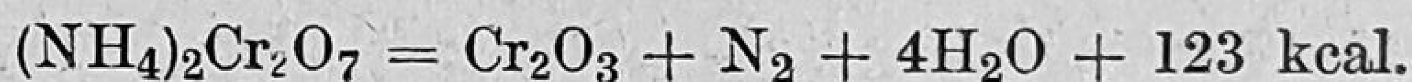
Prin încălzire în aer pulberea de crom metalic arde energic după ecuaţia :



$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3 + 546 \text{ kcal}$$

Oxidul de crom (Cr_2O_3) este o substanţă verde, care se topeşte abia la 2275⁰ (sub presiune), insolubilă nu numai în apă, dar şi în acizi. Datorită coloraţiei sale intense şi a marii sale stabilităţi faţă de agenţii atmosferici, oxidul de crom (verdele de crom) este un produs minunat pentru prepararea colorilor de ulei fiind întrebuinţat şi în industria sticlei pentru colorarea în verde. In tehnică, ca şi la oxidul de crom însuşi, sărurile sale respective se obţin din compuşii cromului hexavalent şi nu din metal.

33. In laborator, oxidul de crom se prepară uşor prin descompunerea bicromatului de amoniu $[(NH_4)_2Cr_2O_7]$. Reacţia începe printr'o încălzire şi se continuă dela sine conform ecuaţiei :



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O + 123 \text{ kcal.}$$

Bicromatul de amoniu poate fi înlocuit printr'un amestec de săruri mai comune $K_2Cr_2O_7$ şi NH_4Cl.

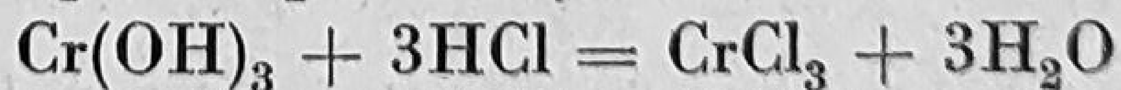
34. Dacă vreun oxid este insolubil în acizi, el este trecut de obicei în compuşi solubili, printr'o topire cu o substanţă potrivită acestui scop. O astfel de substanţă, de exemplu, este pirosulfatul de potasiu, care se descompune la temperaturi înalte, cu degajare de SO_3 şi care, prin reacţie cu oxizii metalului, formează sarea sulfurică corespunzătoare :



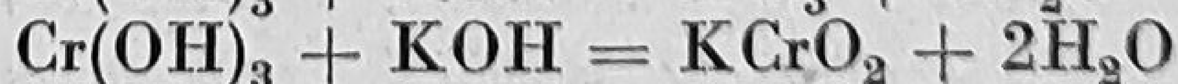
$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4.$$

Oxidul de crom poate fi făcut solubil prin topire cu Na_2CO_3 şi $NaNO_3$, când se formează şi cromatul de sodiu.

Dintre sărurile oxidului de crom (cu cationul $Cr^{\cdots}$) se întâlnesc cel mai des în practică aşa zisele *alaunuri de crom*, compuşi dubli cristalini, violet - închis, $Cr_2(SO_4)_3$ cu K_2SO_4 şi cu apă de constituţie $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Tratând soluţiile lor cu NH_4OH se poate obţine *hidroxidul de crom* $[Cr(OH)_3]$ ca precipitat albastru-cenuşiu greu solubil în apă. Acesta are un caracter net *amfoter*. Cu acizii el ne dă sărurile de crom, iar cu baze puternice, sărurile acidului cromos $[HCrO_2$, adică $Cr(OH)_3 - H_2O]$ cu anionul CrO'_2, sărurile numite *cromiţi*, de exemplu după ecuaţiile :

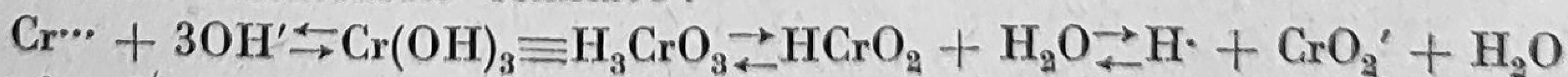


$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$



$$Cr(OH)_3 + KOH = KCrO_2 + 2H_2O$$

Astfel pentru părţile de hidrat aflătoare în soluţie ale oxidului de crom, au loc concomitent următoarele echilibre :



$$Cr^{\cdots} + 3OH' \rightleftarrows Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3 \rightleftarrows HCrO_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + CrO_2' + H_2O$$

Printr'o adăugare de acid (ion $H^{\cdot}$) echilibrele acestea se deplasează spre stânga, iar printr'o adăugare de bază (ion OH') spre dreapta. Prin ea însăşi, disocierea

electrolitică a $Cr(OH)_3$, și într'un caz și în altul, nu este mare, deoarece atât proprietățile bazice, cât și mai ales cele acide ale hidroxidului de crom sunt foarte slabe.

Dacă într'un mediu acid, produșii cromului hexavalent se reduc ușor până la sărurile mai stabile ale $Cr^{\cdots}$, în schimb, în aceste condiții, într'un mediu alcalin lucrurile se petrec invers, cromiții se oxidează destul de ușor până la cromați. Procesul oxidării are loc repede în prezența halogenilor liberi, a apei oxigenate, etc., totuși sub influența oxigenului din aer, acest proces nu are loc.

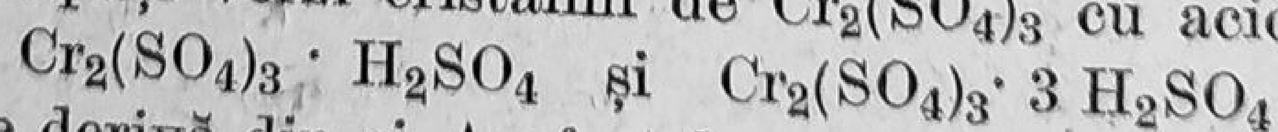
35. Dintre cromiți, avem de a face mai des cu compusul fierului, insolubil în apă, cum e cromitul de fier natural $Fe(CrO_2)_2$. Sărurile oxidului de crom sunt utilizate în industria coloranților ca mordanți cât și pentru tăbăcirea pieilor (cu crom). Majoritatea lor se disolvă bine în apă. Ele sunt interesante din punct de vedere chimic prin faptul variației colorii lor dela verde la violet, în funcție de condiții (temperatura soluției, concentrație, prezența ori absența unui exces de acid, etc.). In special la frig se observă de obicei o colorație violet-albăstruie, care prin încălzire devine verde. Asemenea colorație variată depinde de o hidratare diferită a ionului de $Cr^{\cdots}$. Cele mai multe săruri de $Cr^{\cdots}$ au o coloare violetă, iar unele sunt cunoscute sub ambele modificări. Precipitarea $Cr(OH)_3$ din soluții sub influența bazelor începe la $pH = 5{,}3$.

36. Cromiții formați prin disolvarea $Cr(OH)_3$ în baze tari se pot obține nu numai pornind dela $HCrO_2$, dar și din hidroxizi de crom mai bogați în apă. Una dintre sărurile de ultimul tip, de exemplu $Na_3CrO_3 \cdot 3\,H_2O$ verde, a fost izolată și în stare liberă. In soluție (peste 10 N) pot exista numai concomitent cu un exces de alcali. In apă pură se descompun ușor, cu depunerea unui precipitat de $Cr(OH)_3$. Cromiții obținuți pe cale uscată (prin topirea oxidului Cr_2O_3 cu oxizii altor metale), provin dela $HCrO_2$ fiind cunoscuți în special pentru metalele bivalente. Compușii aferenți (în special cromitul de fier), nu sunt solubili în apă.

37. *Clorura de crom* anhidră ($CrCl_3$) este rezultatul unei reacții directe dintre elemente, prin încălzire și se prezintă sub formă de cristale violet-roșii, topindu-se la 1150° și distilă destul de ușor într'o atmosferă de clor. In apă $CrCl_3$ anhidră este practic insolubilă. In prezența urmelor de $CrCl_2$ sau a unui alt reducător oarecare disolvarea, are totuși loc foarte repede și cu o însemnată eliminare de căldură. Prin evaporarea soluției se obține un cristal hidratat de clorură de crom verde, ușor solubil în apă $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Se cunoaște de asemenea un cristal hidratat violet de aceeași compoziție. $CrCl_3$ poate da cu clorurile altor metale compuși dubli cristalini, de exemplu $CrCl_3 \cdot 3\,KCl$ roșu-roz. Foarte aproape de $CrCl_3$ prin proprietăți stau CrF_3 verde și $CrBr_3$ aproape negru, pe când CrJ_3 încă nu a putut fi izolat liber. Fluorura de crom se întrebuințează în industria coloranților ca mordant pentru lână.

38. *Azotatul de crom* [$Cr(NO_3)_3$] se obține prin disolvarea $Cr(OH)_3$ în acid azotic. Soluția sa în lumina reflectată are o coloare violet-albastră, iar prin transparență o coloare roșie. Prin încălzire trece în verde, iar prin răcire revine repede la coloarea inițială $Cr(NO_3)_3$, cristalizează cu un număr variabil de molecule de apă, în funcție de condițiile de cristalizare. Este utilizat ca mordant în industria coloranților.

39. *Sulfatul de crom* anhidru [$Cr_2(SO_4)_3$], ca și clorura, se disolvă în apă, dar numai în prezența urmelor unui reducător puternic. Din soluție se separă de obicei un cristal hidratat violet, ușor solubil, de compoziție $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Sunt cunoscuți de asemenea cristali hidratați verzi, mai săraci în apă, ai sulfatului de crom $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$, care prin cristalizare împreună cu sulfații unor cationi monovalenți ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH^{\cdot}_4$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$) dau alauni de crom, în cristale violete, corespunzând compoziției : $M_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$. Dintre ei, alaunii de potasiu, care au o largă întrebuințare în tăbăcărie cât și parțial în industria coloranților, se disolvă bine în apă (20...25% în condiții obișnuite). In afară de alauni mai există compuși verzi cristalini de $Cr_2(SO_4)_3$ cu acid sulfuric și anume :



$$Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \quad \text{și} \quad Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2SO_4$$

precum și unele săruri ce derivă din ei. Au fost de asemenea preparați unii produși analogi ai acidului selenic.

40. *Sulfura de crom* (Cr_2S_3) se formează în soluții apoase, dar poate fi obținută și pe cale uscată, de exemplu prin trecerea hidrogenului sulfurat peste clorură de crom la roșu. Este o substanță neagră cristalină, practic insolubilă în apă, dar pe care aceasta o descompune ușor.

41. Foarte caracteristică pentru toate combinațiile Cr^{3+} este formarea de compuși dubli cu amoniacul, ca de exemplu $CrCl_3 \cdot 6\,NH_3$ violet. Destul de stabili în stare solidă, aceștia se descompun ușor cu apa, cu desprinderea amoniacului și depunerea unui precipitat, de exemplu după ecuația:



$$CrCl_3 \cdot 6\,NH_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows Cr(OH)_3 \downarrow + 3\,NH_4OH + 3\,NH_4Cl.$$

Dimpotrivă, prin prezența în soluție a unui exces de amoniac cât și de clorură de amoniu (NH_4Cl), echilibrul se deplasează spre stânga, adică în sensul disolvării $Cr(OH)_3$ cu formare de $CrCl_3 \cdot 6\,NH_3$. Intr'un mod similar decurge reacția cu amoniacul și la alte săruri ale cromului trivalent.

42. In opoziție cu cromul, pentru Mo, W și U starea *trivalentă* nu este caracteristică, iar dintre produșii corespunzători se cunosc foarte puțini. Mo_2O_3, negru, poate fi obținut prin reducerea prudentă a MoO_2 cu hidrogenul, iar Mo_2S_3, cenușiu, ca oțelul, printr'o încălzire puternică (în cuptor electric) a MoS_2 fără exces de aer. Prin încălzirea $MoCl_5$ sau UCl_4 într'un curent de hidrogen se formează respectiv $MoCl_3$ și UCl_3: ambele cloruri sunt roșii-închis, cristaline și diferă mult prin proprietățile lor. In timp ce $MoCl_3$ este insolubilă nu numai în apă, dar și în acid clorhidric, UCl_3 este foarte higroscopică și la fel cu $CrCl_2$, descompune treptat apa cu eliminare de hidrogen (după schema: $2\,U^{\cdots} + 2\,H^{\cdot} = 2\,U^{\cdots\cdot} + H_2\uparrow$). O clorură analoagă prin constituție, aceea a wolframului trivalent, neizolată încă, este cunoscută numai sub formă de săruri duble, de exemplu: $2\,WCl_3 \cdot 3\,KCl$, galbenă-cafenie. Săruri duble asemănătoare au fost preparate pentru $MoCl_3$ și pentru MoF_3, însă nu în stare liberă. De exemplu: avem $MoCl_3 \cdot 3\,KCl$, roșie și $MoF_3 \cdot KF \cdot H_2O$, violetă. Un produs interesant al uraniului trivalent este compusul său dublu cu acidul sulfuric, de coloare cafenie închisă, cu compoziția $U_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$.

43. *Clorura de crom* corespunzând *cromului bivalent* ($CrCl_2$), ia naștere prin acțiunea metalului asupra acidului clorhidric într'o atmosferă de hidrogen. Ea poate fi de asemenea preparată încălzind cromul metalic într'un curent de HCl gazos ori prin reducerea $CrCl_3$ cu hidrogen cam la 600°. $CrCl_2$ anhidră se prezintă ca o substanță cristalină incoloră, topindu-se la 824°, foarte higroscopică și care se disolvă ușor în apă, colorând soluția în albastru deschis. Din ea poate fi separată clorura de crom, cristal hidratat albastru de compoziție $CrCl_2 \cdot 4\,H_2O$.

Ionul $Cr^{\cdot\cdot}$ este un reducător atât de puternic, încât elimină treptat hidrogenul din apă, după reacția:



$$2\,Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdots} + H_2\uparrow$$

Cu oxigenul din aer se oxidează ușor, din care cauză, în laborator se întrebuințează uneori soluția clorhidrică de $CrCl_2$ pentru absorbirea oxigenului.

44. Formarea *protoxidului de crom* (CrO) are loc printr'o oxidare lentă în aer a cromului disolvat în mercur. *Hidratul* corespunzător, $Cr(OH)_2$, se separă sub forma unui precipitat galben, prin acțiunea bazelor asupra soluției de $CrCl_2$. Hidratul protoxidului de crom are un caracter bazic și formează cu acizi sărurile respective ionului $Cr^{\cdot\cdot}$. Dintre ultimele sunt mai interesante $CrSO_4 \cdot 7\,H_2O$, albastru, asemănător prin constituție calaicanului și de asemenea acetatul protoxicromic, greu solubil, relativ stabil, care prin acțiunea CH_3COONa asupra soluției de $CrCl_2$ se separă ca precipitat roșu. Cu sulfura de amoniu acesta dă un precipitat negru de protosulfură de crom CrS. Pe cale uscată (printr'o încălzire a metalului într'o atmosferă de acid halogenat corespunzător), s'a obținut de asemenea CrF_2, verde (temp. de fuziune 1100°), $CrBr_2$, gălbui (temp. de fuziune 842°) și CrJ_2, cenușiu deschis. In contrast cu fluorura, ultimele două săruri sunt ușor solubile în apă.

45. Foarte puțini dintre compușii Mo și W *bivalenți* sunt cunoscuți în stare liberă. Clorurile ECl_2 ale molibdenului cât și wolframului, pot fi obținute prin încălzirea clorurilor ECl_4 într'un curent de gaz carbonic uscat. După proprietăți ei se deosebesc mult unul de altul. $MoCl_2$ galben este practic insolubil în apă, dar solubil în alcool și eter, iar greutatea sa moleculară în aceste soluții se dovedește a fi triplă, adică corespunzătoare formulei Mo_3Cl_6. Clorura bivalentă WCl_2, cenușie, instabilă în aer, elimină din apă hidrogenul gazos cu mare energie. Aceleași însușiri le are și WBr_2, în timp ce WJ_2, brună, este practic insolubilă în apă rece, iar în apă fierbinte se descompune. Produșii uraniului bivalent sunt necunoscuți.

Prin compararea proprietăților sulfului cât și a elementelor ambelor subgrupe următoare se observă o concordanță deplină între datele experimentale

și studiul teoretic asupra analogiei electronice pentru compușii de valențe superioare. Analogia sulfului cu elementele subgrupei cromului se manifestă mai puternic decât cu seleniul și telurul, din contra în compușii de valențe inferioare există o analogie deplină pentru șirul S — Se — Te, pe când cromul și alți membri ai subgrupei sale pierd orice analogie cu sulful.

Intr'adevăr acizii H_2EO_4 sunt cunoscuți pentru toate elementele studiate, dar tipul următor $H_2E_2O_7$ numai pentru sulf și membrii subgrupei cromului. Sunt caracteristice iarăși pentru sulf și pentru membrii subgrupei cromului compușii de tipul EO_2Cl_2 care nu există pentru seleniu și telur. La fel nu se cunoaște analogul anhidridei sulfurice SO_3, pe când oxizii corespunzători ai cromului și ai tuturor elementelor următoare sunt bine studiați.

Pe de altă parte, compușii hidrogenați EH_2, destul de specifici pentru S, Se și Te, nu au semeni în subgrupa cromului. La S, Se și Te oxizii lor EO_2 se aseamănă cât și derivații din acidul H_2EO_3, pe când în cazul elementelor din subgrupa cromului, oxizii respectivi sunt destul de inerți și au mai curând un caracter bazic.



V

Z	Element	Atomic weight	Electrons per shell
7	**N**	14,008	5 2
15	**P**	30,98	5 8 2
23	**V**	50,95	2 11 8 2
33	**As**	74,91	5 18 8 2
41	**Nb**	92,91	2 11 18 8 2
51	**Sb**	121,76	5 18 18 8 2
73	**Ta**	180,88	2 11 32 18 8 2
83	**Bi**	209,00	5 18 32 18 8 2
91	**Pa**	231	2 11 18 32 18 8 2

IX. GRUPA A CINCEA A SISTEMULUI PERIODIC

Din punctul de vedere al structurilor electronice ale atomilor neutri se pot deosebi în grupa aceasta două subgrupe. Una dintre ele cuprinde azotul, fosforul, arsenicul şi analogii ultimului. Cealaltă cuprinde vanadiul şi elementele ce-i urmează.

Deoarece atomii N-Bi au în stratul periferic câte cinci electroni, ne putem aştepta la tendinţa completării acestui strat până la octet. Acest lucru trebue totuşi să apară mai puţin acut decât la elementele corespunzătoare ale grupelor a şasea (O — Po) cât şi a şaptea (F — J) cărora până la configuraţia octoelectronică le lipsesc respectiv abia câte doi sau un electron. In legătură cu aceasta trebue să ne aşteptăm, de exemplu, ca însuşirile metaloidice ale fosforului să se manifeste mai slab ca la sulf şi clor. Pe de altă parte, cedarea electronilor de către atomii neutri trebue să aibă loc aici mai uşor şi, de pildă, stabilitatea compuşilor oxigenaţi să fie mai mare decât pentru elementele respective ale grupelor VI şi VII.

Asemenea cromului, manganului şi analogilor lor, vanadiul şi elementele ce-i urmează se caracterizează prin prezenţa în stratul periferic a numai doi electroni, ceea ce condiţionează lipsa tendinţei către o adiţie mai persistentă a acestora din urmă. Cu toate acestea nu ne putem aştepta ca în compuşii săi, de valenţă superioară, vanadiul cât şi analogii săi să aibă o asemănare importantă cu fosforul.

§ 1. **Azotul** Primele indicaţiuni asupra azotului aparţin lui Rutherford (1772), totuşi natura lui elementară a fost dovedită abia de Lavoisier, care i-a şi dat elementului analizat denumirea sa actuală (azot pe greceşte „ care nu întreţine viaţa ”).

Conţinutul total de azot în scoarţa pământului este evaluat la aproximativ 0,03°/₀. Cea mai mare parte (cam $4 \cdot 10^{15}$ t) este concentrată în atmosferă a

cărei masă fundamentală ($75{,}5\%$ în pondere) este compusă din *azot liber* (N_2). Sub formă de produși organici complecși el intră de asemenea în compoziția tuturor organismelor vii. Ca rezultat al morții și al putrezirii resturilor lor se formează compuși mai simpli ai azotului, care în condiții favorabile (în special în absența umidității) se pot aglomera în punctele lor de apariție. Tocmai o asemenea origine (din alge marine) o au zăcămintele naturale de silitră ($NaNO_3$) din Chile, care au o mare importanță industrială ca una din sursele importante pentru obținerea *azotului legat* (adică a azotului sub formă de compuși).

In condiții obișnuite, azotul este un gaz incolor și inodor. El este incolor chiar și în stare solidă sau lichidă. Punctul său de topire este la -210^0, iar cel de fierbere la -196^0. Solubilitatea lui în apă este foarte mică, abia 2% în volume. Molecula azotului gazos este biatomică și nu se descompune în mod vizibil nici chiar la temperaturi foarte înalte. Azotul liber este o substanță chimic inertă. Deoarece azotul liber este conținut în aer, obținerea sa se reduce la separarea de oxigen și de celelalte părți componente ale atmosferei. Tehnic, aceasta se realizează prin evaporarea treptată (distilare fracționată) a aerului lichid, în instalații speciale. Astfel se obțin în același timp atât oxigenul cât și gazele inerte.

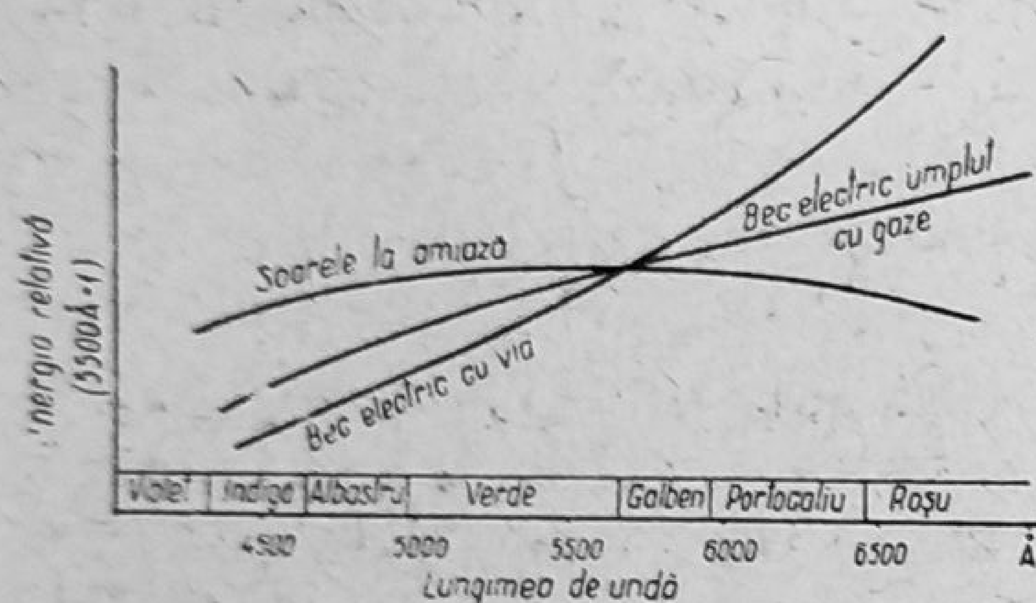
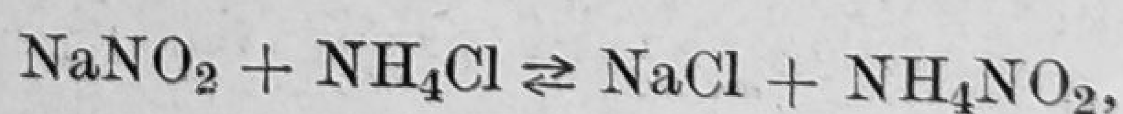


Fig. 168. — Repartizarea energiei de radiație.

Intrebuințările practice ale azotului liber, chiar în forma aceasta, sunt foarte limitate. Cea mai importantă utilizare o are în industria electrotehnică la umplerea lămpilor numite „ demi-watt ", depășind pe cele cu vid atât prin economie, cât și prin caracterul luminii emise, mai apropiată de cea solară (fig. 168). Compușii azotului au o imensă importanță pentru biologie, fiind întrebuințați pe larg în cele mai variate ramuri ale industriei. Cele mai mari cantități se consumă ca îngrășăminte de proveniență minerală cât și la producerea explozivilor.

1. In laborator, azotul se obține prin încălzirea unei soluții de azotit de amoniu (care se descompune astfel după schema: $NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$). In locul azotitului de amoniu se poate întrebuința un amestec de săruri mai comune $NaNO_2$ și NH_4Cl, deoarece la reacția lor:

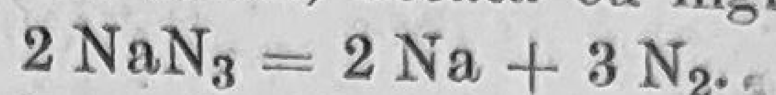


$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightleftarrows NaCl + NH_4NO_2,$$

se formează parțial NH_4NO_2, a cărui descompunere ulterioară deplasează tot timpul echilibrul spre dreapta. Practic e mai lesne de turnat picătură cu picătură o soluție saturată de $NaNO_2$ într'un amestec încălzit de soluții saturate de NH_4Cl și $K_2Cr_2O_7$ (vezi VIII, § 5, 33). Gazul rezultat se trece pentru purificare printr'o soluție de H_2SO_4 (pentru îndepărtarea urmelor de amoniac) cât și de $FeSO_4$ (pentru înlăturarea urmelor de NO), apoi peste cupru la roșu (pentru îndepărtarea urmelor de O_2), iar la urmă se supune deshidratării (vezi cap. IV, § 1, 4).

Azotul mai poate fi obținut printr'o trecere de amoniac prin apă de brom (după schema: $2\,NH_3 + 3\,Br_2 = N_2 + 6\,HBr$) sau prin încălzirea unui amestec de $K_2Cr_2O_7$ fărâmat în grăunțe mari (2 părți în greutate) și $(NH_4)_2SO_4$ (1 parte în greutate). Acest amestec se descompune termic analog bicromatului de amoniu, dar reacția începe abia

prin încălzire și nu prezintă pericole de explozie. Azotul mai pur se obține prin descompunerea termică la 300° a azoturii de sodiu, uscată cu îngrijire după schema:



$$2\,NaN_3 = 2\,Na + 3\,N_2.$$

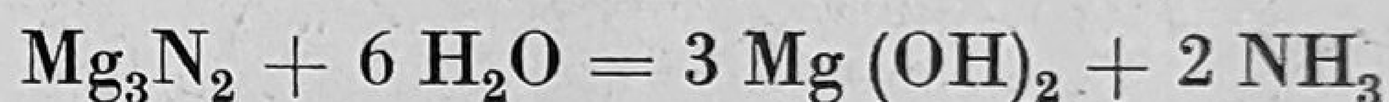
2. Distanța dintre nuclee în molecula de N_2 este 1,09 Å. Energia disocierii sale este foarte mare (170 cal/ mol-gram), fapt de care depinde în mare măsură inerția chimică a azotului liber. In stare atomică el se formează parțial prin acțiunea asupra stării lui gazoase a efluviilor electrice, adică sub influența bombardării moleculelor de N_2 cu ioni și electroni. Azotul atomic este incomparabil mai activ decât cel molecular; chiar la temperatura obișnuită el se unește direct cu S, P, As, Hg, precum și cu un număr de alte metale.

In condiții obișnuite azotul liber nu reacționează nici cu metalele (în afară de Li). Ridicarea temperaturii mărește activitatea lui chimică în special față de metale; cu unele din acestea el se combină atunci direct prin încălzire, formând *nitrurile* (sau azoturile) respective, după schema:



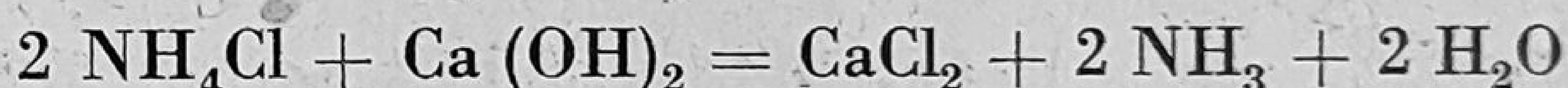
$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2 + 116\,kcal$$

Azotura de magneziu astfel obținută este o pulbere cenușie-verzuie, descompunându-se ușor cu apa, cu formare de amoniac (NH_3), cea mai simplă combinație hidrogenată a azotului. Reacția decurge astfel:



$$Mg_3N_2 + 6\,H_2O = 3\,Mg\,(OH)_2 + 2\,NH_3$$

In practică această reacție nu este întrebuințată pentru prepararea amoniacului. In laborator el se obține mai simplu prin descompunerea sărurilor amoniacului cu bazele, de exemplu după reacția:



$$2\,NH_4Cl + Ca\,(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

3. Un mijloc lesnicios pentru obținerea de mari cantități de amoniac în laborator, îl constitue tratarea NH_4Cl solidă cu o soluție saturată de KOH. Gazul eliminat poate fi uscat prin trecerea lui în vase conținând KOH solid sau peste oxid de calciu (CaO) proaspăt calcinat. In acest caz nu pot fi întrebuințați pentru deshidratare H_2SO_4 cât și $CaCl_2$, deoarece amoniacul se combină cu ele.

In mod normal, amoniacul se prezintă ca un gaz incolor cu miros specific puternic. Răcit la -33^0 se lichefiază, iar la -78^0 se solidifică într'o masă cristalină incoloră.

Solubilitatea amoniacului în apă este mai mare decât aceea a tuturor celorlalte gaze; un volum de apă absoarbe la 0^0 cca 1200 vol., iar la 20^0 cca 700 vol. de NH_3. Disolvarea este însoțită de degajarea unei mari cantități de căldură (cca 8 cal mol-gram NH_3). Soluția concentrată de amoniac în apă, care se găsește în comerț, conține de obicei 25% NH_3 în greutate și are greutatea specifică 0,91. In contrast cu imensa majoritate a celorlalte gaze, amoniacul este mai greu solubil în solvenți organici decât în apă.

4. Amoniacul gazos, într'o proporție de 0,05% în aer, distruge glandele lacrimale și atacă căile respiratorii. La otrăvire puternică sunt atacate țesuturile ochilor cât și ale căilor respiratorii, urmează o sufocare (până la tăierea respirației), cât și congestia plămânilor. Remediul imediat este aerul curat, spălarea cu multă apă pe ochi, inspirarea de aburi. Intoxicația cronică cu amoniac provoacă cataruri puternice ale traheei, cât și inflamarea coardelor vocale.

5. Influența temperaturii asupra solubilității amoniacului este indicată în datele numerice de mai jos, unde se arată numărul în greutate a părților de amoniac absorbite

de o parte de apă tot în greutate (presiunea amoniacului fiind egală cu cea atmosferică):

Temperatura (°C) .	— 30	0	10	30	50	80	100
Solubilitate . .	2,78	0,87	0,68	0,40	0,23	0,15	0,07

Conductibilitatea electrică maximă, aşa cum se vede din fig. 169, o posedă în condiţii obişnuite soluţia amoniacului de 3 *n*.

6. Molecula de amoniac are forma unei piramide triunghiulare, cu atomul de azot în vârf (d_{NH} = 1,02 Å, α = 1,08°, h = 0,36 Å) şi are un caracter dipolar precis manifestat (lungimea dipolului 0,31 Å).

In stare lichidă, asemenea apei, se asociază puternic în special pe seama formării de legături hidrogenate. Totuşi acestea, când au loc, sunt relativ slabe (energia legăturilor este de ordinul 1 kcal/mol-gram. Constanta dielectrică a amoniacului lichid este mult mai mică decât la apă $\varepsilon = 27$ la $-60°$ şi $\varepsilon = 17$ la $+25°$. Amoniacul lichid nu conduce practic curentul electric, deoarece disocierea sa electrolitică corespunzătoare, după schema $NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$ este foarte mică; produsul ionilor $[NH_4^+][NH_2^-] = 2 \cdot 10^{-33}$ (Plescov şi Monoszon, 1935).

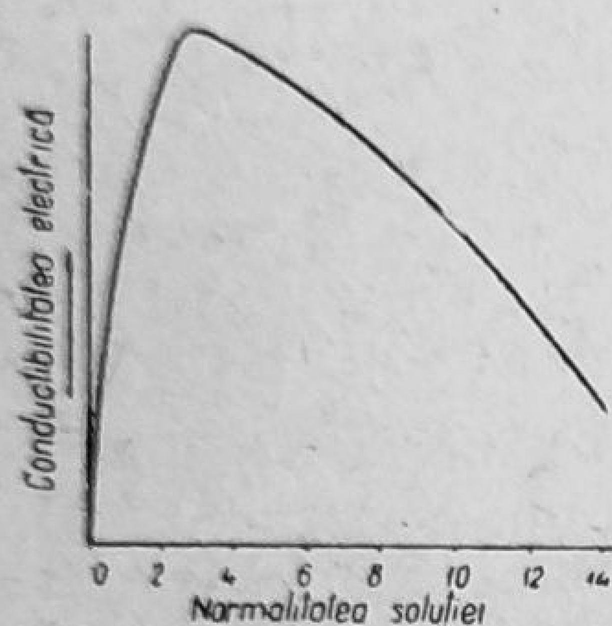


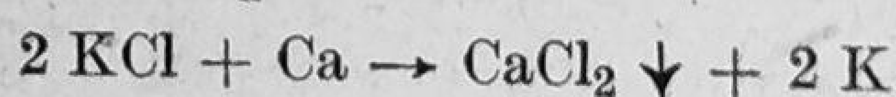
Fig. 169. — Conductibilitatea electrică a unei soluţii de amoniac.

7. Amoniacul lichid este un solvent bun pentru numeroşi compuşi organici şi de asemenea pentru mulţi compuşi anorganici. De exemplu hidrogenul se disolvă destul de bine în amoniac lichid, iar solubilitatea sa nu scade odată cu creşterea temperaturii (cum e firesc la gaze), ci creşte şi ea. Dintre săruri el disolvă mai bine produşii amoniacului cât şi ai metalelor alcaline, iar în linia Cl-Br-J solubilitatea lui creşte puternic. De exemplu, la 0°, 100 g de soluţie saturată poate conţine 11,4 g NaCl, ori 30,0 g NaBr ori 56,9 g NaJ. O variaţie asemănătoare a solubilităţii sărurilor halogenate este caracteristică şi pentru alţi cationi. De asemenea şi mulţi nitraţi se disolvă bine în amoniac lichid.

Insuşirea caracteristică a amoniacului ca solvent ionizant este influenţa sa *egalizantă*, puternic manifestată asupra disocierii diferiţilor electroliţi. De exemplu NH_4Br şi HCN, incompatibile în mediu apos, se caracterizează în amoniac lichid printr'o constantă de disociere practic de: $K = 2 \cdot 10^{-3}$.

8. O particularitate extrem de interesantă a amoniacului lichid este capacitatea sa de a disolva **metalele** mai active, ionizându-le. Aşa de exemplu, soluţia de sodiu metalic diluată conduce curentul electric asemenea soluţiilor electroliţilor obişnuiţi şi conţine pe cât se pare, ionii Na^+ cât şi $(NH_3)x^-$. La concentraţii mai mari de Na, această soluţie de un albastru intens capătă un luciu metalic şi începe să manifeste o electroconductibilitate *metalică*, adică, după cât se pare, împreună cu moleculele alipite la NH_3, ea ar conţine şi electroni *liberi*.

Tendinţa de desprindere a electronilor de valenţă ai metalului disolvat în NH_3, permite desfăşurarea unor reacţii originale de eliminare. De exemplu, folosindu-ne de solubilitatea în amoniac lichid a KCl şi de insolubilitatea în el a $CaCl_2$, se poate determina eliminarea potasiului de către calciu după schema:



$$2\,KCl + Ca \rightarrow CaCl_2 \downarrow + 2\,K$$

9. In legătură strânsă cu amoniacul lichid, stă marea sa *căldură de vaporizare* (5,6 kcal/mol-gram), întrecând cu mult valorile corespunzătoare pentru majoritatea altor gaze lichefiate. Deoarece temperatura critică a amoniacului este mare (+ 133°) şi cum prin vaporizarea sa el absoarbe multă căldură din mediul înconjurător, el constitue o materie primă bună şi cel mai des întrebuinţată în practică în *instalaţiile frigorifere*.

Schema maşinii frigorifere este arătată în fig. 170. Prin mişcarea spre dreapta a pistonului *A*, NH_3 încălzit prin comprimare, intră în serpentinul *B*, răcit prin exterior cu apă. Absorbind căldura acesteia, amoniacul, chiar sub presiunea din sistem (7...8 at.), se lichefiază şi curge în recipientul *C*. De aici amoniacul lichid intră în serpentinul *D*, unde se şi evaporă ca urmare a detentei sistemului, provocată de pistonul *A*. Temperatura necesară pentru evaporare este împrumutată din mediul înconjurător, adică dela serpentinul *D*, care prin urmare se răceşte. După aceasta, întregul proces se repetă.

La temperaturi obişnuite şi la o încălzire nu prea puternică, amoniacul este pe deplin stabil. Trei feluri de reacţii sunt importante în legătură cu caracteristica sa chimică : *de oxidare, de substituire a hidrogenului* şi în special cele *de adiţie*.

In aer amoniacul nu arde, dar aprins în atmosferă de oxigen el arde cu flacără roşie, după reacţia :



$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 366 \text{ kcal}$$

Clorul şi bromul reacţionează energic cu amoniacul, după ecuaţia :



$$2NH_3 + 3Hal_2 = N_2 + 6HHal$$

Tot astfel ei oxidează amoniacul şi în soluţii, cu formare de azot liber. Faţă de majoritatea celorlalţi oxidanţi, NH_3 este cu totul stabil în condiţii obişnuite.

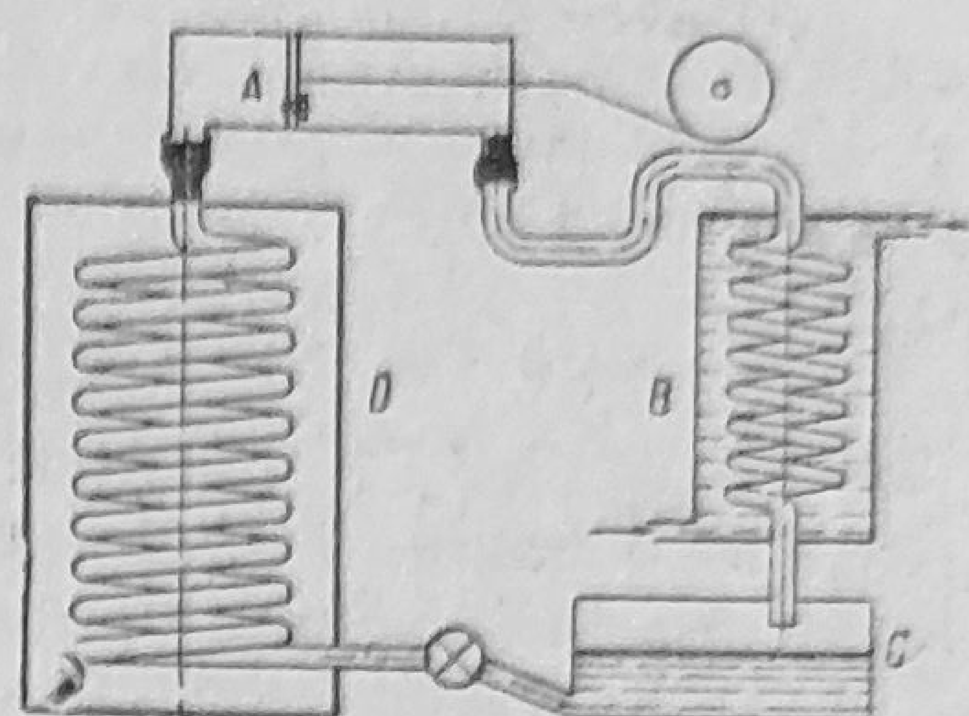


Fig. 170. — Schema maşinii frigorifere.

10. Prin trecerea unui curent de amoniac peste oxizii încălziţi ai metalelor puţin active (de ex. peste CuO), acesta se oxidează până la azot liber, reacţie utilizată uneori în laborator pentru obţinerea azotului. Oxidarea amoniacului cu ozon, duce la formarea NH_4NO_3.

Un produs al oxidării parţiale a amoniacului, mai important în practică, este *hidrazina* (N_2H_4) formându-se ca rezultat al reacţiei NH_3 cu hipocloritul de sodiu, după schema :

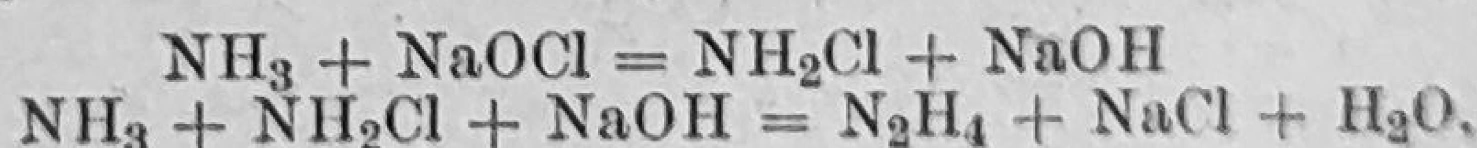


$$2\,NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

După cum se vede, fiecare moleculă de amoniac pierde, sub acţiunea oxidantului şi în cazul dat, numai câte un singur atom de hidrogen, iar radicalii de NH_2 rămaşi se unesc unul cu celălalt. Formula structurală a hidrazinei va fi prin urmare : $H_2 = N - N = H_2$.

Hidrazina se prezintă ca un lichid incolor, fumegând în aer şi amestecându-se cu apa în orice proporţii. Este un reducător puternic (produsul oxidării, N_2) şi ca atare se utilizează în tehnică şi în analizele chimice.

11. Un bun randament în hidrazină poate fi atins în schema de mai sus, în prezenţa unor substanţe organice. De obicei se introduce în amestec 0,2% gelatină. Reacţia are loc în două stadii, după cum se vede mai jos :



$$NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH$$
$$NH_3 + NH_2Cl + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O,$$

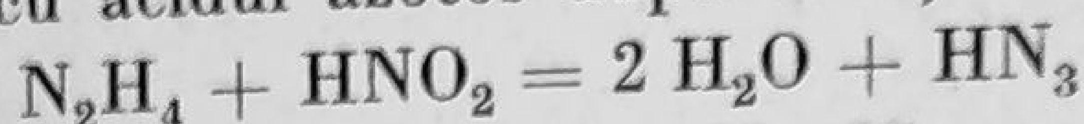
în care rolul gelatinei se reduce probabil la stabilizarea NH_2Cl format ca produs intermediar.

12. Molecula de hidrazină se caracterizează prin distanţa nucleară ($d_{NN} = 1{,}47$ Å) şi o polaritate însemnată (lungimea dipolului 0,38 Å). Hidrazina liberă (temp. de topire + 2°, de fierbere 114°), poate alipi o moleculă de apă, dând *hidratul de hidrazină* $N_2H_4 \cdot H_2O$, care este un lichid incolor (temp. de topire — 40°, de fierbere 119°) şi este o bază slabă ($K = 9 \cdot 10^{-7}$). Adiţia celei de a doua molecule are loc mai greu, iar constanta sa de disociere corespunzătoare este foarte mică ($K = 2 \cdot 10^{-14}$). Prin adiţia moleculelor de acizi, hidrazina poate da două serii de săruri, de exemplu : $N_2H_4 \cdot HCl$ şi $N_2H_4 \cdot 2HCl$. In comerţ este de obicei sub formă de sulfat greu solubil $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ în cristale incolore cu punctul de fuziune 254°.

Prin încălzire până la 350°, hidrazina se descompune lent în N_2 și NH_3. O descompunere asemănătoare se întâmplă și într'o soluție apoasă în prezența unui catalizator potrivit (negru de platină). Vaporii de hidrazină pot arde în aer cu o flacără violetă cu formare de azot liber și de apă. Ca și amoniacul, în stare lichidă este un bun solvent ionizant pentru un număr de săruri.

In soluție apoasă, hidrazina reduce iodul până la acid iodhidric, sărurile argintului și mercurului până la metalele libere, sărurile cuprului până la protoxizii săi, etc. Funcția oxidantă aproape lipsește la hidrazină, dar prin acțiunea hidrogenului născând ea poate fi redusă totuși până la amoniac. Atât hidrazina cât și compușii ei sunt otrăvitori.

Reacția hidrazinei cu acidul azotos după ecuația :

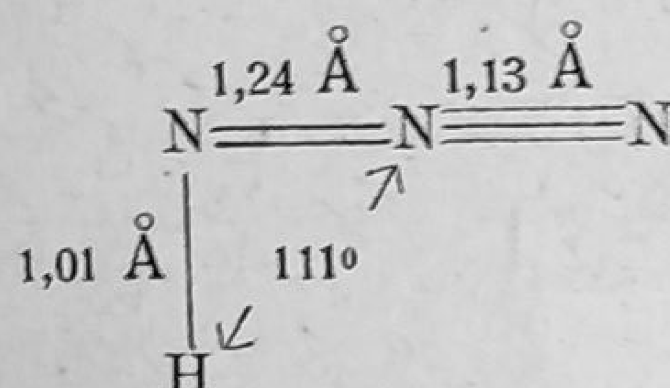


$$N_2H_4 + HNO_2 = 2\,H_2O + HN_3$$

duce la formarea *acidului azothidric* (H—N=N≡N) care se prezintă ca un lichid incolor, cu miros puternic și ușor volatil.

După tărie acest acid se apropie de acidul acetic; după solubilitatea sărurilor (care poartă numele de *azide*) seamănă cu acidul clorhidric. La fel ca pentru HN_3, unele azide (în special de Pb și Ag) explodează cu violență prin încălzire sau lovire. Pe acest fapt se bazează întrebuințarea azidei de plumb $Pb(N_3)_2$ ca detonator, adică o substanță a cărei explozie chiar în cantități mici provoacă o descompunere bruscă a altor substanțe explozive.

13. Structura spațială a moleculei de HN_3 corespunde schemei :



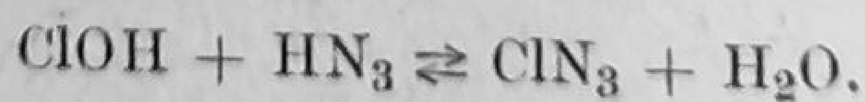
Funcția acidă a acidului azothidric (temp. de fuziune — 80°, temp. de fierbere + 36°), are valoarea $K = 2 \cdot 10^{-5}$.

Prin încălzirea vaporilor acidului azothidric, aceștia se descompun cu o puternică explozie după ecuația : $2\,HN_3 = H_2 + 3\,N_2 + 142$ kcal. In stare anhidră HN_3 explodează nu numai prin încălzire, dar uneori chiar la simpla sguduire a vasului. Dimpotrivă, în soluție apoasă, reacția de descompunere merge atât de încet încât acidul, tare diluat, poate fi păstrat oricât de mult. Vaporii de HN_3 sunt extrem de otrăvitori, iar soluțiile apoase provoacă inflamarea pielei.

In afară de funcția acidă, HN_3 posedă și pe aceea *oxidantă*. Reacția sa cu HJ este însoțită de punerea iodului în libertate și formarea produșilor de reducere ai acidului azothidric, N_2 și NH_3. In amestec cu HCl concentrat HN_3 disolvă la cald aurul cât și platina, adică se comportă la fel ca apa regală. Metalele în reacție cu HN_3 dau naștere nu numai azidelor respective, ci și la N_2 și NH_3, în timp ce hidrogenul liber nu este eliminat. Conform tuturor acestor reacții, acidul azothidric se aseamănă mult cu acel azotic. Cauza directă a acestei asemănări se datorește probabil prezenței în molecula ambelor combinații ale azotului pentavalent.

Sărurile HN_3 în mod normal sunt incolore. Compușii cu unele metale mai active (aflate în seria lui Volta la stânga magneziului), pot fi topiți fără să se descompună, iar descompunerea în metal și azot are loc numai printr'o încălzire mai puternică.

14. In afară de săruri, se cunosc compușii de substituire ai hidrogenului din HN_3 cu un halogen. *Clorazida* (ClN_3) se obține prin reacția dintre acizii azothidric și hipocloros, după schema :



$$ClOH + HN_3 \rightleftarrows ClN_3 + H_2O.$$

In mediu acid aceasta decurge dela stânga spre dreapta, iar în mediu alcalin dela dreapta spre stânga. In condiții obișnuite, clorazida este un gaz incolor (temp. de topire — 100°, de fierbere — 15°). Produsul bromurat respectiv *bromazida*, este un lichid roșu

(cu temp. de topire — 45°). Cristale gălbui de *iodazidă* pot fi obținute prin reacția azidei de argint cu iodul, după reacția :



$$J_2 + AgN_3 = AgJ + JN_3.$$

Toate halogenazidele sunt extrem de explozive. Cu apa se descompun treptat, hidrolitic (în HalOH și HN_3). Alături de compușii halogenați există și *tionilazida* $[SO(N_3)_2]$ cât și *sulfurilazida* $[SO_2(N_3)_2]$.

Deşi nu posedă însuşiri acide clar manifestate, amoniacul poate totuşi la temperaturi înalte să-şi substitue hidrogenii cu un metal după reacția :



$$2\,Al + 2\,NH_3 = 2\,AlN + 3\,H_2$$

Tocmai pe această cale (adică prin încălzirea metalelor în atmosferă amoniacală) se obțin de cele mai multe ori *azoturi*, a căror majoritate, la fel cu oxizii, sunt foarte stabile la cald. Multe din ele, în contrast cu Mg_3N_2, sunt stabile şi în raport cu apa. Până acum nitridele nu au o cât de mică utilizare în practică.

Inlocuind în molecula de NH_3 numai doi hidrogeni, se obțin *imidele*, iar prin înlocuirea unuia, *amidele* metalelor. Primele au în constituția lor radicalul bivalent $= NH$ (grupa imidică) celelalte radicalul monovalent $- NH_2$ (grupa amidică). Aşa de exemplu, prin trecerea amoniacului uscat peste sodiu metalic, încălzit la aproximativ 300^0, se formează :



$$2\,Na + 2\,NH_3 = 2\,NaNH_2 + H_2$$

adică *amida de sodiu*, substanță cristalină incoloră, topindu-se la 206^0. Cu apa ea se descompune astfel :

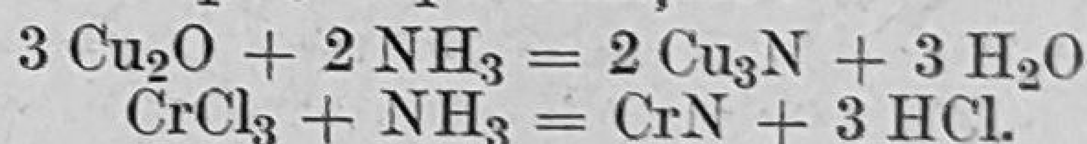


$$NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$$

Fiind un reducător puternic, amida de sodiu se întrebuințează în sinteze organice.

15. După cum am văzut, unele azoturi pot fi obținute adesea și printr'o reacție directă a unor metale active cu azot la cald. Dacă însă ele se prepară din amoniac, atunci se pot înlocui metalele libere prin oxizii lor ori prin sărurile lor halogenate.

Reacțiile au loc, ca exemplu, după ecuațiile :





$$3\,Cu_2O + 2\,NH_3 = 2\,Cu_3N + 3\,H_2O$$
$$CrCl_3 + NH_3 = CrN + 3\,HCl.$$

Sensul proceselor de mai sus este condiționat de volatilitatea produselor intermediare formate (H_2O sau acizi halogenați), iar la temperaturi înalte are loc formarea nitridelor.

Ca urmare a nevolatilității azoturilor și a insolubilității lor în vreunul din solvenții cunoscuți, nu există deocamdată metode practice pentru determinarea greutății lor moleculare și de aceea cunoaştem numai formulele mai simple ale azoturilor. In multe din ele valența vizibilă a metalului concordă cu valorile reale obișnuite, dar în alte cazuri însăși formula simplă indică complexitatea structurii moleculelor. Astfel azoturile metalice de primul tip sunt : Mn_3N_2, CrN, Mo_3N_2 și U_3N_4, iar din al doilea tip W_2N_3.

16. Prin structură, amida sodiului este o sare tipică cu anionul NH_2^-. Topită conduce bine curentul electric, iar încălzită mai tare, se descompune abia la 500°. Dintre celelalte amide, mai mult sau mai puțin stabile cu referire la căldură, avem numai compuşii metalelor celor mai active (ce se găsesc la stânga magneziului, în seria lui Volta), pe când celelalte se descompun ușor, uneori cu explozie. Imidele metalelor sunt deocamdată încă necercetate.

Fiind disolvate în amoniac lichid, amidele metalelor se comportă ca baze tipice (vezi V, § 5, 2). In NH_3 lichid, cel mai bine se disolvă amidele de Cs, Rb și K, pe când $NaNH_2$ este mult mai greu solubilă, iar compușii celorlalte metale sunt fie foarte puțin solubili, fie practic insolubili.

17. Reacția amidei sodiului cu protoxidul de azot, având loc la 190°, după ecuația :



$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O,$$

servește ca metodă practică pentru obținerea azidei de sodiu. Aceasta poate fi ușor întrebuințată ca materie primă pentru obținerea altor compuși ai acidului azothidric.

Impreună cu amidele cât și cu azoturile metalelor se mai cunosc de asemenea compușii de substituire ai hidrogenului din amoniac cu un halogen. Dintre aceștia, *clorura de azot* (NCl_3) are o oarecare importanță practică. Ea se formează ca picături galbene uleioase conform ecuației:



$$NH_4Cl + 3\,Cl_2 = NCl_3 + 4\,HCl$$

adică prin acțiunea clorului asupra unei soluții concentrate de clorură de amoniu.

Clorura de azot, în contact cu numeroase substanțe organice, la o încălzire peste 93⁰ și prin lovire, se descompune cu explozie puternică, astfel:



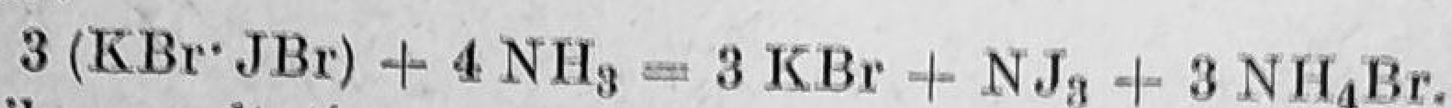
$$2\,NCl_3 = N_2 + 3\,Cl_2 + 110\text{ kcal}$$

Ecuația ne arată că NCl_3 este un compus foarte endotermic. In practică este utilizat la sterilizarea făinii.

18. Vaporii de NCl_3 posedă un miros puternic, atacând membranele mucoase. Soluțiile sale în unii solvenți organici (eter, benzen, etc.), se păstrează un timp îndelungat la întuneric. In apă, NCl_3 este aproape insolubilă, dar se descompune ușor în amoniac și acid hipocloros.

19. Produsul cu brom analog clorurii de azot NCl_3, nu este cunoscut. Prin acțiunea vaporilor de brom asupra unui exces de amoniac sub o presiune scăzută și răcind ulterior produsul reacției până la — 75°, se poate obține o substanță roșie de compoziție $NBr_3 \cdot 6\,NH_3$, care se descompune cu explozie chiar la — 70°.

Prin acțiunea iodului asupra unei soluții concentrate de NH_3 se separă un precipitat cafeniu-închis de o așa zisă *iodură de azot*, care este de fapt un compus NJ_3 cu o cantitate variabilă de amoniac (sau un produs al unei înlocuiri incomplete a hidrogenilor acestuia prin iod). Cristale roșii arămii cu aspect de ace, de compoziție $NJ_3 \cdot NH_3$ au fost izolate în stare pură. Substanța conținând azotul și iodul într'o proporție de 1 : 3, poate fi obținută, după cât se pare, prin acțiunea amoniacului gazos asupra compusului dublu $KBr \cdot JBr$ după ecuația:



$$3\,(KBr \cdot JBr) + 4\,NH_3 = 3\,KBr + NJ_3 + 3\,NH_4Br.$$

După spălarea produșilor rezultați cu apă rămâne un precipitat negru de NJ_3. Această iodură de azot este și mai puțin stabilă decât clorura, iar în stare anhidră explodează la cea mai mică atingere.

20. In opoziție cu alți compuși halogenați, *fluorura de azot* (NF_3) este un compus exotermic (căldură de formare 26 kcal/mol-gram) și nu e exploziv. Ea poate fi obținută prin electroliza compusului dublu $NH_4F \cdot HF$ topit, cât și prin reacția amoniacului cu fluorul, după schema:



$$4\,NH_3 + 3\,F_2 = NF_3 + 3\,NH_4F.$$

Această reacție are loc atât de energic, încât cea mai mare parte a produselor formate inițial se descompune până la N_2 și HF.

Fluorura de azot este un gaz incolor, lichefiindu-se la — 129° și solidificându-se la — 209°, foarte stabil la încălzire cât și față de diferite acțiuni chimice. In special în condiții obișnuite NF_3 nu reacționează cu sticla uscată, cu mercurul, cu apa și chiar cu KOH. Este totuși foarte otrăvitor. In apă NF_3 este aproape insolubilă, reacția sa cu vaporii de apă începe numai prin scânteie electrică și merge încet, după schema:



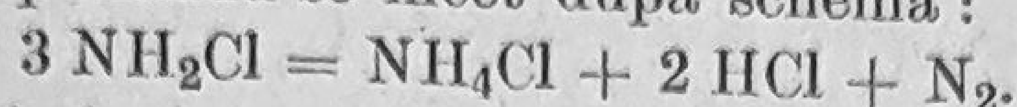
$$2\,NF_3 + 3\,H_2O = N_2O_3 + 6\,HF.$$

Reacția cu hidrogenul în aceleași condiții este explozivă, iar produsele ei sunt N_2 și HF.

Din punct de vedere al stabilității, cât și al capacității de reacție, relația dintre NF_3 și NCl_3 este analoagă cu aceea dintre F_2O și Cl_2O: și într'un caz și în celălalt, produșii clorurați sunt explozivi, pe când cei fluorurați sunt pe deplin stabili cât și chimic inerți.

21. Dintre produșii unei înlocuiri necomplete a hidrogenilor din amoniac cu un halogen, numai *cloramina* (NH_2Cl) este mai bine studiată; ea este un lichid uleios, incolor

cu miros puternic, solidificându-se abia la — 66°. Se obţine prin acţiunea unei cantităţi determinate de amoniac asupra NaOCl, după care lichidul se distilă sub vacuum, iar (pentru legarea apei) distilatul se tratează cu K_2CO_3 anhidru. In contrast cu NCl_3, cloramina se disolvă uşor în apă, descompunându-se încet după schema :

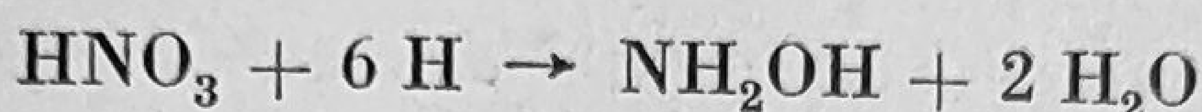


$$3\,NH_2Cl = NH_4Cl + 2\,HCl + N_2.$$

Unii produşi organici ai cloriminei sunt întrebuinţaţi la degazare (distrugerea substanţelor toxice de luptă).

22. In afară de procedeul arătat mai sus, cloramina mai poate fi obţinută şi prin acţiunea clorului asupra unei soluţii concentrate de NH_4Cl. Sensul ultimei reacţii depinde mult de aciditatea mediului. Astfel la pH < 4,4 azotul sării de amoniu trece în NCl_3, iar la pH > 8,5 se obţine cloramina, pe când în intervalul pH 4,5...5,0 produsul de bază al reacţiei este clorimina ($NHCl_2$).

Produsul de înlocuire a' unuia din hidrogenii amoniacului cu grupa hidroxilică este *hidroxilamina* (NH_2OH), care se formează prin electroliza acidului azotic cu un catod de mercur ori de plumb, ca rezultat al reducerii HNO_3, după schema :



$$HNO_3 + 6\,H \rightarrow NH_2OH + 2\,H_2O$$

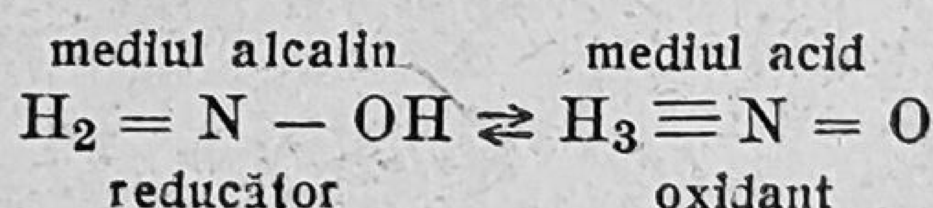
Hidroxilamina se prezintă ca o masă cristalină incoloră cu temperatura de topire 33°. Este întrebuințată ca reducător puternic (se oxidează până la N_2 sau N_2O).

23. Sub o presiune scăzută, hidroxilamina poate fi distilată fără descompunere. Printr'o încălzire peste 100° ea se descompune (adeseori cu explozie). NH_2OH topit este un bun solvent pentru unele săruri. Cu apa, ea formează *hidratul de hidroxilamină* ($NH_2OH \cdot H_2O$) cu însuşiri slab bazice ($K = 1 \cdot 10^{-8}$). Cu acizii hidroxilamina dă săruri, dintre care clorura ($NH_2OH \cdot HCl$) este cea mai obişnuită în comerţ. Toţi compuşii hidroxilaminei sunt otrăvitori şi se disolvă de obicei bine în apă.

Soluţiile diluate ale sărurilor hidroxilaminei sunt destul de stabile, pe când cele concentrate se descompun repede (mai ales în prezenţa alcaliilor) cu formare de NH_3, N_2 şi N_2O, descompunere care este mult accelerată în prezenţa negrului de platină. Insuşirile reducătoare se manifestă mai slab la NH_2OH decât la hidrazină, însă domeniile lor de întrebuinţare sunt apropiate. Oxidanţii transformă de obiceiu hidroxilamina, fie în N_2O (de exemplu HNO_3, $FeCl_3$) fie în N_2 (de exemplu V_2O_5, HOCl).

In contrast cu N_2H_4, hidroxilamina are o funcţie *oxidantă* caracteristică. De exemplu, ea poate oxida $Fe(OH)_2$ până la $Fe(OH)_3$, H_2SO_3, până la H_2SO_4, etc. Această funcţie oxidantă este mai vizibilă în mediu acid, pe când cea reducătoare este mai vizibilă în mediu alcalin. Uneori schimbarea caracterului mediului modifică complet comportarea hidroxilaminei. De exemplu într'un mediu acetic reduce J_2 până la HJ, pe când într'un mediu clorhidric puternic oxidează HJ până la J_2.

O asemenea modificare e posibil să fie legată de schimbarea însăşi a structurii moleculei, în dependenţă de reacţia mediului, după cum se vede din schema :



$$H_2 = N - OH \rightleftarrows H_3 \equiv N = O$$

24. Pe lângă substituirea hidrogenilor din amoniac cu hidroxili, primii mai pot fi înlocuiţi cu unii radicali acizi. Dintre aceştia, mai bine studiaţi sunt unii produşi ai acidului sulfuric. Diamida acestuia se prepară în special prin acţiunea NH_3 gazos asupra unei soluţii de SO_2Cl_2 în cloroform. Reacţia decurge după schema :



$$SO_2Cl_2 + 4\,NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Acest compus, aşa numita *sulfamidă*, este o substanţă cristalină, incoloră, topindu-se la 93°. In apă este uşor solubilă, iar prin acţiunea bazelor trece, pierzând parţial amoniacul, într'o stare corespunzătoare cu a acidului *amido-sulfonic* (NH_2SO_2OH) :



$$NH_2SO_2NH_2 + KOH = NH_2SO_2OK + NH_3$$

Acidul amidosulfonic (sau *sulfaminic*) liber se prezintă ca o substanță incoloră, cristalină, topindu-se la 205°, puțin solubilă în apă. O metodă bună pentru a-l obține, este aceea de a încălzi fluorsulfonatul de sodiu cu o soluție concentrată de NH_3. Se mai cunosc de asemenea compuși derivând dela H_2SO_4 prin înlocuirea și a restului de hidrogeni din NH_3: *acidul imidodisulfonic* $[NH(SO_2OH)_2]$ și $[N(SO_2OH)_3]$ *nitrilodisulfonic*, însă acesta din urmă numai sub formă de săruri. Este interesant că în toți compușii menționați pot să fie înlocuiți cu un metal nu numai hidrogenii grupelor hidroxilice, dar și cei legați direct cu azotul. In special se cunosc un număr de săruri ale sulfamidei, de exemplu $SO_2(NHAg)_2$. Prin reacția vaporilor clorurii de tionil cu amoniac, se poate obține o *tionilimidă* incoloră, SONH.

Mai caracteristice pentru amoniac sunt *reacțiile de adiție* sau *de alipire*. In special prin acțiunea lui asupra multor săruri se formează ușor compuși cristalini (*amoniacați*) de constituție: $CaCl_2 \cdot 8\,NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$, $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3$, etc., foarte asemănători cu cristalii hidratați, atât prin caracterul preparării cât și prin stabilitate.

Prin disolvarea amoniacului în apă se produce o reacție chimică între ambele substanțe cu formarea ***hidroxidului de amoniu***:



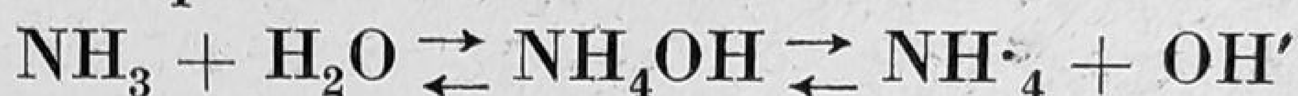
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

In acest compus radicalul *amoniu* (NH_4) joacă rolul unui metal monovalent tipic. De aceea, disocierea electrolitică a NH_4OH are loc după tipul alcalin:



$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} \cdot OH'$$

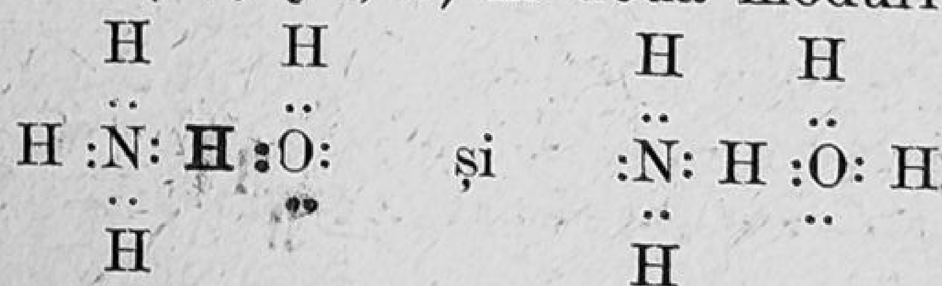
Pe de altă parte, NH_4OH se poate descompune în NH_3 și H_2O, deoarece reacția sa de formare din aceste substanțe este reversibilă. Dacă împreunăm ambele ecuații de mai sus, obținem reprezentarea generală a echilibrelor ce au loc în soluția amoniacală apoasă:



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

Deoarece aceste echilibre se deplasează spre stânga, soluția apoasă a amoniacului (numită adeseori în practică de laborator pur și simplu „amoniac") miroase puternic a amoniac. Cum în soluție există doar relativ puțini ioni de OH', vom considera NH_4OH ca o bază slabă.

25. Deși în stare izolată, hidroxidul de amoniu este un compus complet nestabil în condiții obișnuite, totuși el există fără îndoială în soluțiile apoase ale amoniacului. După cum am văzut, un volum de apă disolvă aproximativ 700 vol. amoniac. Dacă ar avea loc numai o simplă disolvare a acestuia (echivalentă cu o comprimare a sistemului gazos), atunci presiunea vaporilor săi asupra soluției ar trebui să fie mai mare decât aceea care se observă în realitate. Din cele două cauze fundamentale ce pot condiționa o mare scădere a presiunii amoniacului disolvat, prima, ionizarea după schema $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$, nu poate juca un rol hotărîtor din cauza micii sale importanțe. De aceea, acest rol trebue atribuit celei de a doua cauze posibile, hidratarea moleculei, ce poate avea loc, în cazul dat, pe calea formării legăturilor hidrogenate (IV, § 4, 5) în două moduri:



Deoarece hidrogenul este polarizat mai pozitiv în apă, iar afinitatea protonică (V, § 5, 12) a azotului este mai mare decât a oxigenului, reacția de tipul întâi este mai probabilă decât cea de a doua. Dar o asemenea reacție duce chiar la formarea moleculelor de hidroxid de amoniu (pentru care nu există niciun fel de motiv ca el să fie considerat ca o simplă legătură ionică).

Considerând prezența în soluție, simultan cu NH_4OH și a moleculelor de NH_3 (atât hidratate după al doilea tip, cât și numai simplu disolvate), expresia constantei de disociere a hidroxidului de amoniu poate fi precizată în forma următoare:

$$\frac{[NH_4^{\cdot}]\ [OH']}{[NH_3 + NH_4OH]} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Totuşi nu există considerații serioase pentru ca această interpretare să fie aplicată întocmai pentru cazul dat, întru cât și un număr de alte sisteme electrolitice se găsesc într'o stare analoagă (de exemplu: $SO_2 + H_2O$).

Adăugând acizi în soluția de amoniac, echilibrele de mai sus se deplasează spre dreapta (din cauza legării ionilor OH'), formându-se săruri de amoniu, de exemplu după ecuația:



$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Aceste săruri se mai formează și prin combinarea directă a amoniacului cu acizii corespunzători, combinare însoțită de obicei de degajarea unei mari cantități de căldură. Astfel, de exemplu, pentru reacția dintre HCl și NH_3 avem:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42 \text{ kcal}$$

Este interesant că în absența completă a apei sau numai în prezența unor urme această reacție nu are loc.

Ca și pentru ionul de amoniu însuşi (NH_4), majoritatea sărurilor ce derivă din el sunt incolore. Aproape toate se disolvă bine în apă (fig. 171) și în soluții sunt puternic disociate.

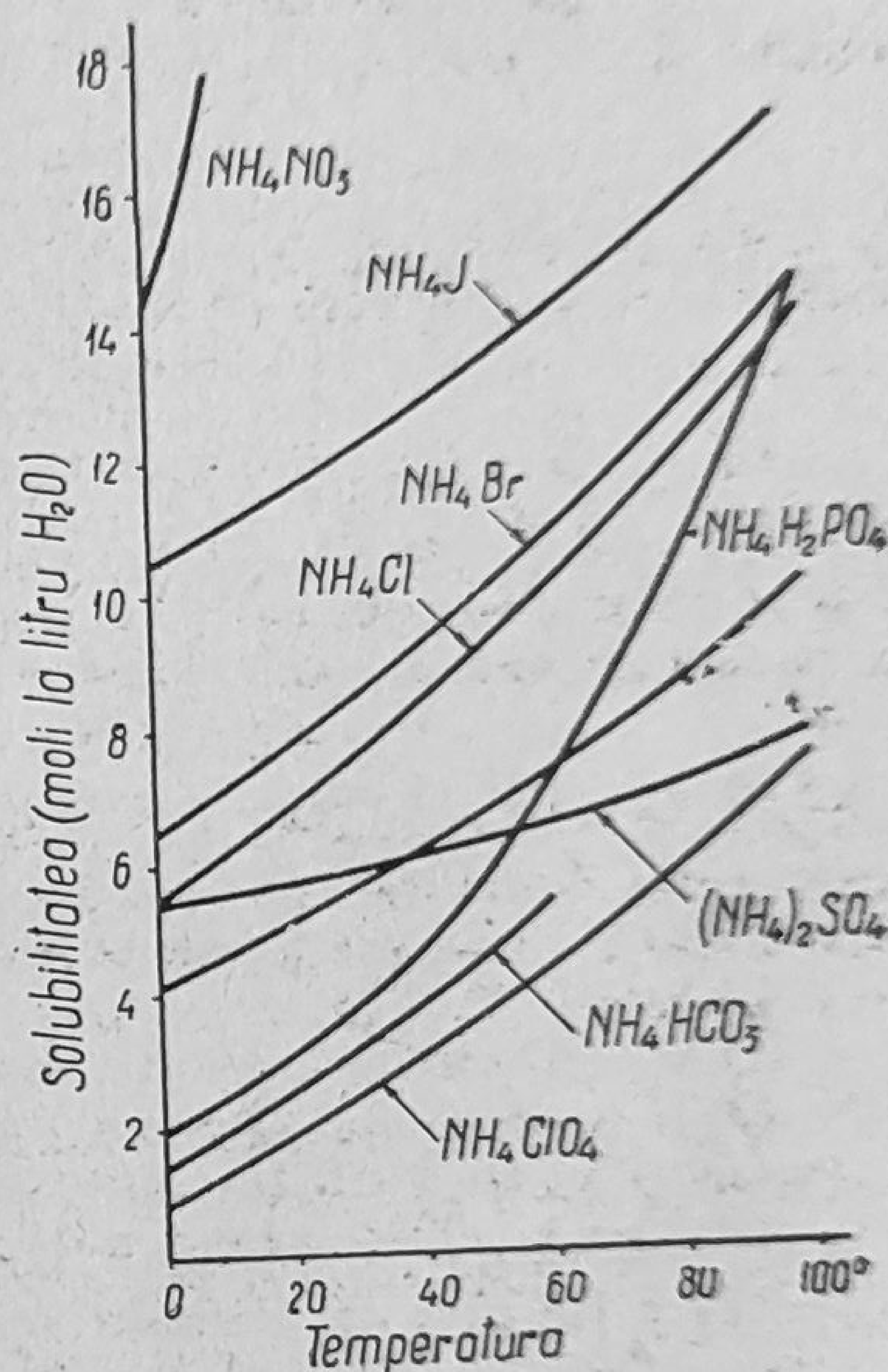


Fig. 171. — Solubilitatea sărurilor de amoniu.

26. Disocierea însăși a ionului de amoniu după schema $NH_4 \rightleftarrows NH_3 + H^{\cdot}$ corespunde următoarei valori a constantei:

$$\frac{[NH_3]\ [H^{\cdot}]}{[NH_4^{\cdot}]} = 5 \cdot 10^{-10}$$

Astfel că această disociere este foarte mică și nu se poate compara cu disocierea sărurilor de amoniu după modul obișnuit al acestei clase de compuși.

Prin încălzirea sărurilor de amoniu, ele se descompun toate și relativ ușor. Sub acțiunea bazelor puternice KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, etc., are loc formarea sărurilor metalului corespunzător ca și eliminarea amoniacului, de exemplu după ecuația:

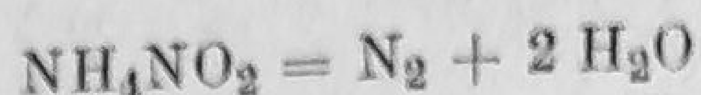


$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH = NaCl + NH_3 + H_2O$$

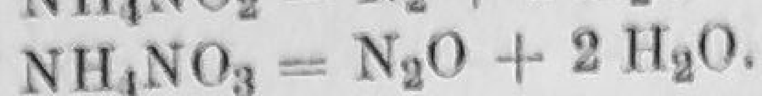
Această reacție poate fi folosită pentru obținerea amoniacului în laborator ca și pentru descoperirea prezenței ionilor $NH_4^{\cdot}$ în soluție. In acest scop i se

adaugă baze, iar apoi se determină prezența amoniacului, fie după miros, fie prin hârtia de turnesol umedă.

27. Caracterul descompunerii prin încălzire a sărurilor de amoniu este determinat de proprietățile anionului acid, ce s'a format. Dacă acesta este un oxidant puternic, atunci are loc oxidarea amoniacului până la azotul liber și uneori chiar și a oxizilor săi, de exemplu după ecuațiile :



$$NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$$



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Dacă acidul nu este un oxidant, caracterul descompunerii se determină prin volatilitatea ei la temperatura de descompunere. Dintre sărurile acizilor nevolatili (de exemplu H_3PO_4), amoniacul se separă singur, iar dacă acidul este volatil (de exemplu HCl) prin răcire, vaporii săi se vor combina din nou cu NH_3, formând o sare asemănătoare. Rezultatul unei astfel de descompuneri ca și a unei combinări inverse ulterioare se reduce practic la faptul că sarea în chestiune (de exemplu NH_4Cl) se evaporă.

28. Sărurile de amoniu, în cazul unei identități a tipului structural, sunt cu atât mai stabile față de căldură, cu cât e mai tare acidul din care provin (dacă acesta nu funcționează în același timp ca oxidant). Astfel stabilitatea lor termică scade după șirul :



$$HJ - HBr - HCl - HF - HCN - HOH.$$

De aici rezultă, pentru compușii amoniacului cu apa, că ei pot fi oricât de stabili în stare liberă, însă numai la temperaturi scăzute. In aceste condiții se formează într'adevăr doi cristali hidratați $2\,NH_3 \cdot H_2O$ și $NH_3 \cdot H_2O$, corespunzând prin compoziție respectiv oxidului de amoniu $[(NH_4)_2O]$ și hidroxidului său (NH_4OH). Primul se topește la $-78°$ cu descompunere, al doilea la $-77°$.

29. Incercările de izolare în stare liberă a radicalului amoniu (NH_4) nu au avut succes, deoarece în condiții obișnuite, chiar în clipa formării el se descompune imediat în amoniac și hidrogen : $2\,NH_4 \rightarrow 2\,NH_3 + H_2$. Totuși la temperaturi foarte scăzute, datorită unei puternice încetiniri a reacției descompunerii, acest radical poate exista, după cât se pare. Dacă se tratează cu NH_4J o soluție albastră de sodiu metalic în amoniac lichid, aceasta se decolorează, ca urmare a reacției :

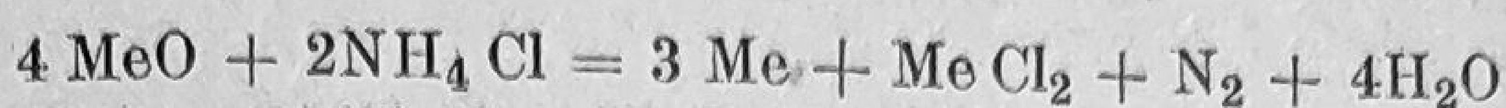


$$Na + NH_4J = NaJ + NH_4.$$

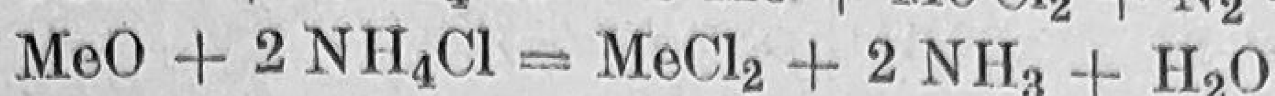
Dat fiindcă în această ecuație nu se observă eliminarea hidrogenului, iar lichidul incolor format se combină ușor cu iodul (se presupune că după schema : $2\,NH_4 + J_2 = 2\,NH_4J$), este probabil că lichidul incolor cuprinde NH_4 liber. Descompunerea vizibilă a acestuia, cu eliminare de hidrogen, începe să aibă loc abia la temperaturi de peste $-40°$.

Compușii amoniacului au o foarte mare importanță practică, fiind întrebuințați în cele mai diverse ramuri industriale. Hidroxidul său (NH_4OH) este unul din cei mai importanți reactivi, a cărui soluție diluată (amoniacul) se întrebuințează și în medicină, iar în gospodărie la spălatul rufelor și scoaterea petelor. Clorura de amoniu (țipirigul) reacționează cu oxizii metalelor la temperaturi înalte, dând la iveală suprafața curată a metalului. Pe acest fapt se bazează întrebuințarea lui la lipirea metalelor. In electrotehnică, NH_4Cl este întrebuințat la prepararea elementelor galvanice „uscate". Azotatul de amoniu (NH_4NO_3) constitue baza îngrășămintelor complexe de azot, servind și ca materie primă pentru prepararea unor amestecuri explozive. Carbonatul acid de amoniu (NH_4HCO_3) este întrebuințat la coacerea pâinii (în special în cofetărie) din cauză că prin încălzire el se descompune ușor, după schema : $NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2$ astfel că gazele formate dau aluatului porozitatea necesară. Sulfura de amoniu $[(NH_4)_2S]$ este unul din cei mai importanți reactivi ai chimiei analitice. In afara domeniilor enumărate, compușii amoniului joacă un mare rol în unele procese tehnologice din industria chimică și sunt întrebuințați pe larg în practica de laborator.

30. Reacţia clorurii de amoniu la cald cu oxizii metalelor poate decurge în general pe două căi:



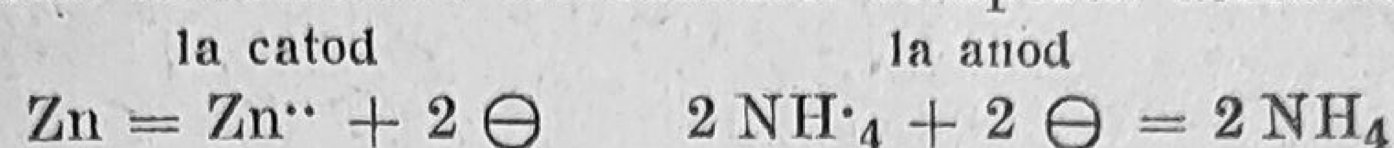
$$4\,MeO + 2NH_4Cl = 3\,Me + MeCl_2 + N_2 + 4H_2O$$



$$MeO + 2\,NH_4Cl = MeCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O$$

După cum se vede din ecuaţiile schematice de mai sus, în primul caz, procesul de bază îl constitue reducerea oxidului de către amoniac. Acest sens al reacţiei este caracteristic oxizilor metalelor relativ puţin active (de exemplu cupru). In al doilea caz reacţia este însoţită numai de apariţia clorurii volatile, adică se prezintă ca o simplă reacţie de descompunere prin substituire.

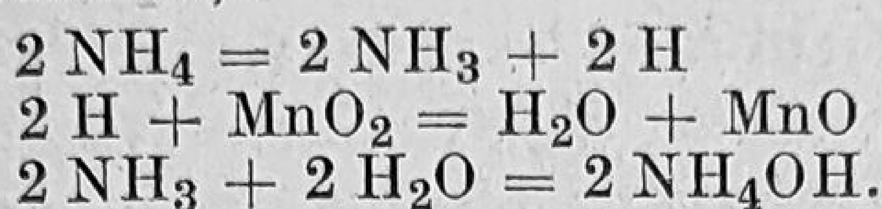
31. Construcţia elementului galvanic „uscat" este arătată schematic în fig. 172. Drept catod, serveşte învelişul exterior de zinc al elementului *A*, iar drept anod un baston de cărbune *B*, în jurul căruia se găseşte într'un înveliş de pânză *C* un amestec de grafit şi MnO_2. Intervalul *D* dintre anod şi catod conţine o pastă umedă făcută din făină şi din NH_4Cl. Pentru a se evita evaporarea apei, vasul este acoperit pe deasupra cu un strat *E* de ceară sau de smoală. Activitatea elementului comportă următoarele reacţii:



la catod $\quad$ la anod

$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 2\,\ominus \qquad 2\,NH^{\cdot}_4 + 2\,\ominus = 2\,NH_4$$

şi apoi (reacţiile secundare):



$$2\,NH_4 = 2\,NH_3 + 2\,H$$
$$2\,H + MnO_2 = H_2O + MnO$$
$$2\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,NH_4OH.$$

Elementele uscate au o mare întrebuinţare practică. Pe aceleaşi reacţii se bazează şi activitatea elementelor „umede" de tipul Leclanché, întrebuinţate uneori în practică.

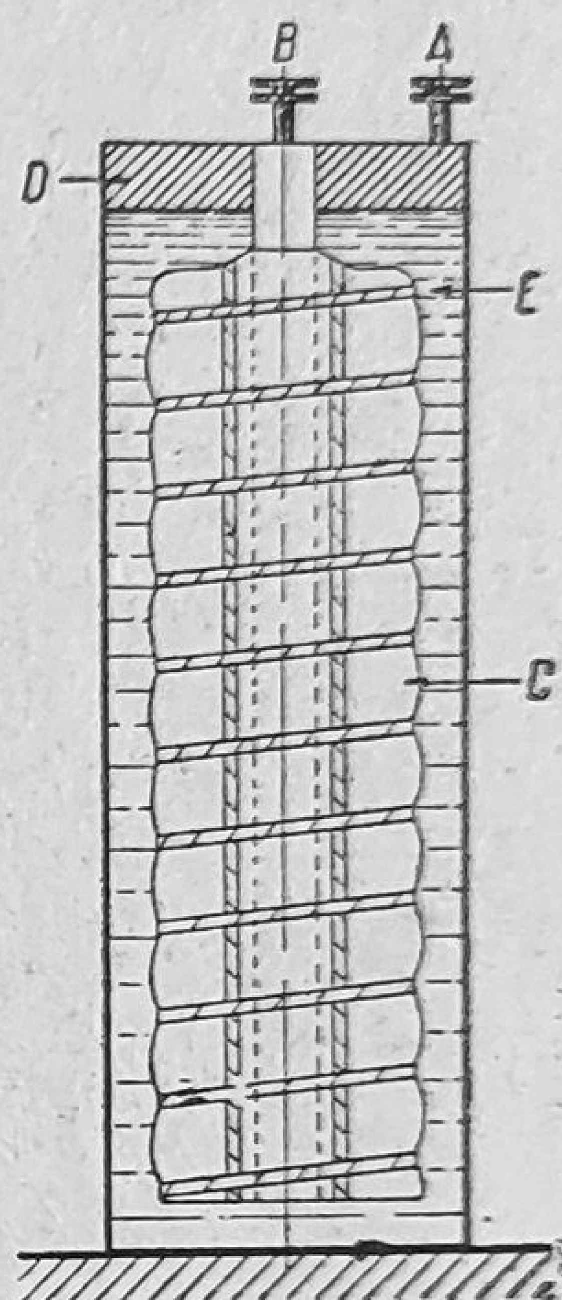


Fig. 172. — Schema unui element uscat.

32. Azotatul de amoniu joacă un mare rol în industria de războiu, fiind întrebuinţat (în amestec cu trotilul şi analogii săi) pentru umplerea obuzelor, cât şi a bombelor de avion. De exemplu obuzele de artilerie întrebuinţate de nemţi la asediul Leningradului 1942—43, conţineau uneori până la 50%, iar bombele de avion chiar până la 80% NH_4NO_3.

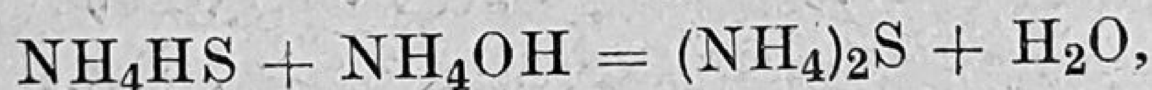
Amonalul foarte întrebuinţat în operaţiile cu explozivi, este un amestec de azotat de amoniu (72%), aluminiu în pulbere (25%) şi cărbune (3%), care explodează numai prin detonare şi posedă o foarte mare putere explozivă.

33. Soluţia de sulfură de amoniu, des folosită în practica analitică, se prepară de obiceiu direct în laborator. Pentru aceasta, soluţia concentrată de amoniac este saturată cu hidrogen sulfurat şi se obţine NH_4HS:



$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O.$$

Lichidul obţinut se diluează cu un volum egal dintr'o soluţie concentrată de amoniac. Astfel după ecuaţia:



$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O,$$

se formează sulfura de amoniu. Soluţia sa la început incoloră se îngălbeneşte treptat la aer, ca urmare a apariţiei polisulfurilor (VIII, § 1, 16).

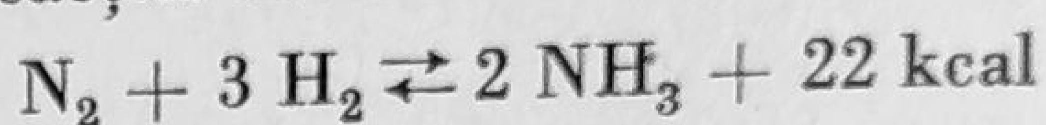
In afară de cele amintite mai sus, sulfatul de amoniu este şi el o sare cu importanţă practică $[(NH_4)_2SO_4]$, fiind întrebuinţat în mari cantităţi în agricultură. Datorită conţinutului procentual destul de mare în azot legat, care este asimilat de plante numai sub această formă, sulfatul de amoniu este un îngrăşământ azotat mult mai activ decât gunoiul. Astfel pentru a introduce în sol 1 kg de azot legat sunt necesare 200 kg de gunoi şi numai 5 kg de sulfat de amoniu.

Sursa industrială de obţinere $(NH_4)_2\,SO_4$ pot fi cuptoarele de cocs, care pe lângă alte substanţe degajă şi amoniac. In medie, de fiecare tonă de cărbune

de pământ prelucrat în cocs, se obține cam 12 kg sulfat de amoniu. Anual se prepară aproximativ 500 000 de tone de azot legat.

Și mai importante sunt totuși metodele de obținere a compușilor azotați direct *din azotul atmosferic*. Trei metode de acest gen prezintă astăzi importanță mai mare sau mai mică, două fiind examinate mai jos (a treia va fi studiată la § 3).

Ultima metodă, utilizată în tehnică, dar care a luat mai repede avânt, este aceea a lui Haber pentru *obținerea amoniacului direct din elemente* (1913). Aplicând principiul lui Le Chatellier reacției reversibile :



$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + 22\ \text{kcal}$$

găsim că cele mai favorabile condiții pentru formarea amoniacului sunt temperatura cea mai scăzută posibil și presiunea cea mai ridicată. In fig. 173 sunt date curbele caracterizând starea echilibrului în sistemul arătat și la condiții diferite. Cum se poate vedea din figură, proporții convenabile se stabilesc numai la temperaturi scăzute și la presiuni înalte. Totuși în aceste condiții (chiar la 700⁰) vitesa reacției este atât de mică (și deci echilibrul se stabilește atât de încet, încât nici nu poate fi vorba de o aplicare practică a ei. Dimpotrivă, la temperaturi înalte, când echilibrul se stabilește repede, conținutul de amoniac în sistem devine foarte mic. Astfel că realizarea tehnică a procesului arătat apare imposibilă, deoarece grăbind atingerea echilibrului cu ajutorul încălzirii, deplasăm în același timp starea sa într'un sens nefavorabil.

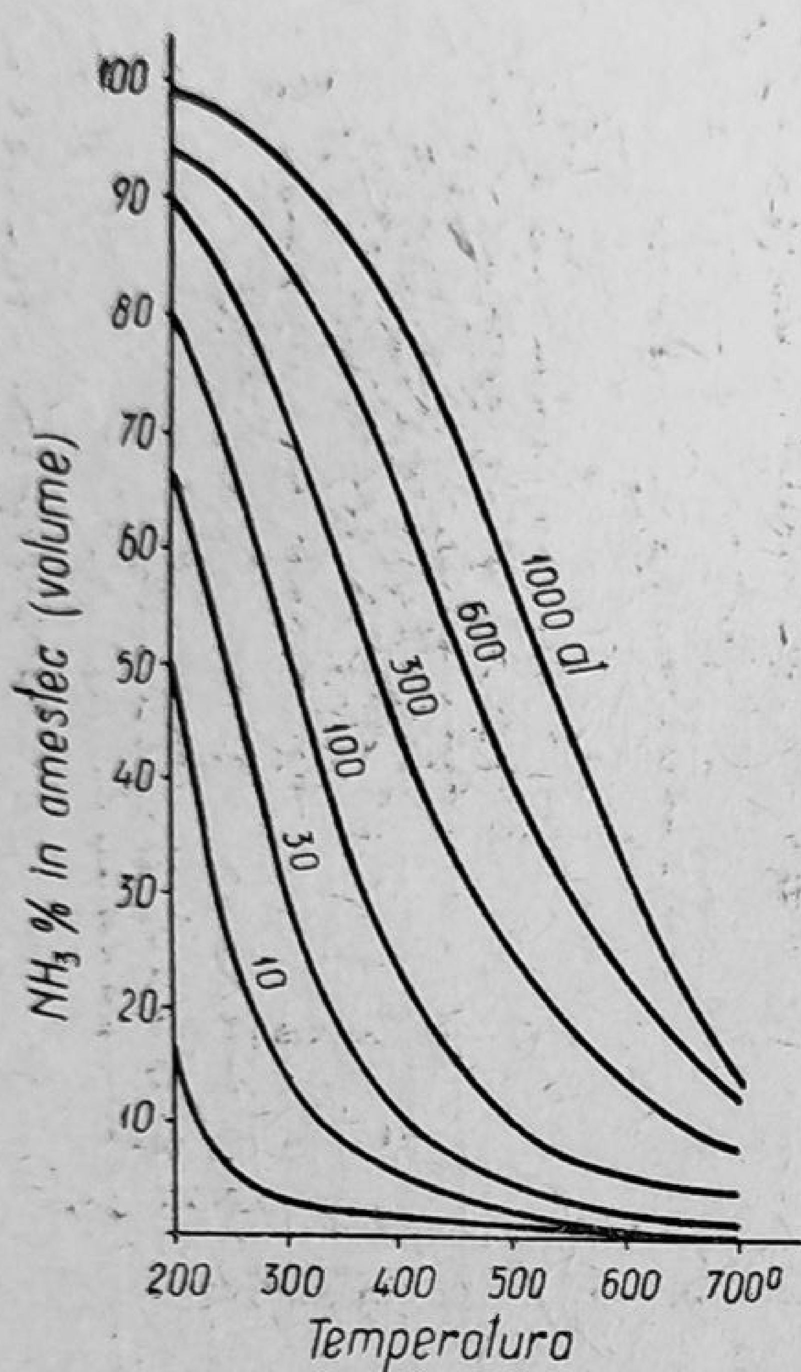


Fig. 173. — Echilibrul reacției de sinteză a amoniacului din elemente.

Se cunoaște totuși o metodă pentru a grăbi atingerea stării de echilibru fără deplasarea sa concomitentă. Un astfel de procedeu ajutător, în multe cazuri, consistă în întrebuințarea unui catalizator adecuat. S'a găsit că în prezența unor metale ca osmiul (Os) și ruteniul (Ru) echilibrul se stabilește destul de repede, chiar la 400⁰ și la un conținut procentual de amoniac destul de mare. Astfel s'a rezolvat în principiu problema sintezei sale.

In afară de Os și Ru, care sunt rare și scumpe, s'au mai găsit un număr de catalizatori pentru această reacție. In special fierul metalic (cu un adaos de Al_2O_3 și K_2O) este foarte activ. Intr'un sfert de secol, din 1913 până în 1938, producția anuală mondială de azot combinat prin metoda lui Haber (și alte metode analoage) a crescut dela 7 la 1700 mii de tone. Actualmente, sinteza amoniacului constitue metoda industrială fundamentală pentru obținerea azotului legat.

34. Schema instalației industriale pentru sinteza amoniacului se poate vedea în fig. 174. Procesul are loc la 400...500⁰ (în prezența catalizatorului) și la presiunea de 100...1000 at. Randamentul de NH_3, în proporție de 30...60 % din cel teoretic, se stabilește

astfel destul de repede. După ce se separă din amestecul gazos, amoniacul este reintrodus din nou în ciclu.

35. Pentru desvoltarea ulterioară a industriei amoniacului este esenţial faptul că la presiunea de 2000 at şi mai sus sinteza amoniacului din amestecul de azot şi hidrogen are loc şi fără catalizator. La 850° şi 4500 at randamentul de NH_3 se apropie de 100%. Este deosebit de interesant faptul că prezenţa în gazele iniţiale; chiar a unor cantităţi importante de impurităţi diferite şi care otrăvesc repede catalizatorul (H_2S, CO, etc.), nu influenţează practic deloc asupra mersului procesului la presiuni ultraînalte. Intrebuinţarea unei astfel de metode pe scară industrială ne-ar permite să ne dispensăm complet de o purificare scrupuloasă şi prealabilă a gazelor iniţiale, necesară pentru realizarea procesului lui Haber.

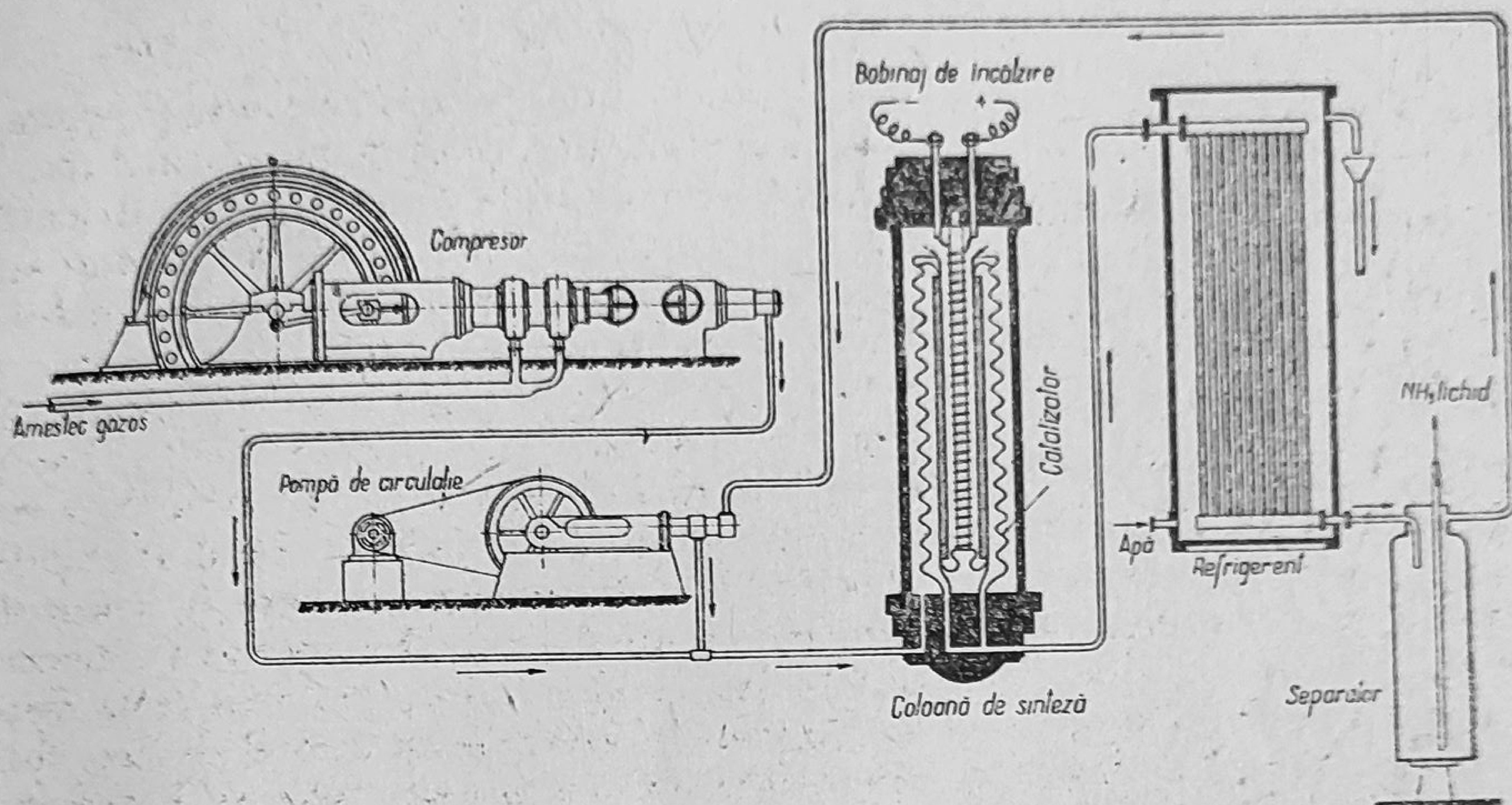
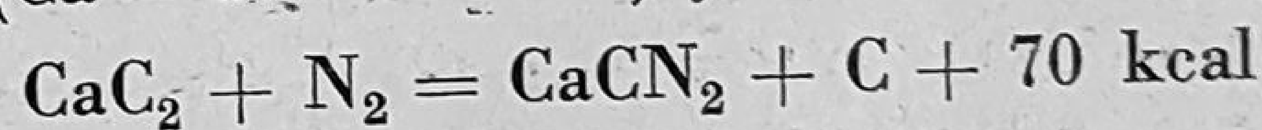


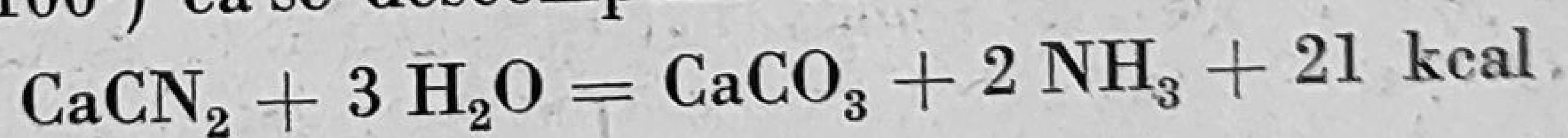
Fig. 174. — Schema instalaţiei industriale pentru sinteza amoniacului.

O altă metodă însemnată pentru combinarea azotului liber din aer este aşa numitul procedeu *cianamidic* (Frank şi Caro, 1904), bazat pe faptul că la temperaturi înalte carbura de calciu (obţinută prin încălzirea unui amestec de var şi cărbune în cuptorul electric) reacţionează cu azotul liber, formând cianamida de calciu ($Ca = N - C \equiv N$) şi carbon liber, după schema :



$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 70 \text{ kcal}$$

Cianamida de calciu astfel obţinută se prezintă ca o pulbere cenuşie (din cauza impurificării prin carbon). Prin acţiunea aburului supraîncălzit (adică încălzit la peste 100°) ea se descompune cu eliminare de amoniac după reacţia :



$$CaCN_2 + 3 H_2O = CaCO_3 + 2 NH_3 + 21 \text{ kcal}$$

36. Schema cuptorului pentru obţinerea cianamidei de calciu este arătată în fig. 175. Cuptorul acesta este un cilindru din material refractar, prin axul căruia trece o ţeavă incluzând un bobinaj de încălzire. După ce se încarcă cuptorul cu CaC_2 sfărâmat, el se închide ermetic, trecându-se un curent de azot prin el. Deoarece formarea cianamidei este însoţită de eliminarea unei mari cantităţi de căldură, este suficientă încălzirea amestecului iniţial până la 800°, reacţia mergând singură mai departe.

37. La temperaturi obişnuite, descompunerea cianamidei de calciu de către apă are loc încet. De aceea ea poate fi utilizată şi ca îngrăşământ mineral azotat, dar cu condiţia ca să fie introdusă direct în sol şi anume înainte de însămânţare. Influenţa cianamidei

de calciu asupra fertilității solului se vede limpede din fig. 176 : în cele două vase din stânga este ovăzul care a crescut pe un sol neîngrășat, iar în cele două din dreapta ovăzul crescut într'un sol îngrășat cu $CaCN_2$.

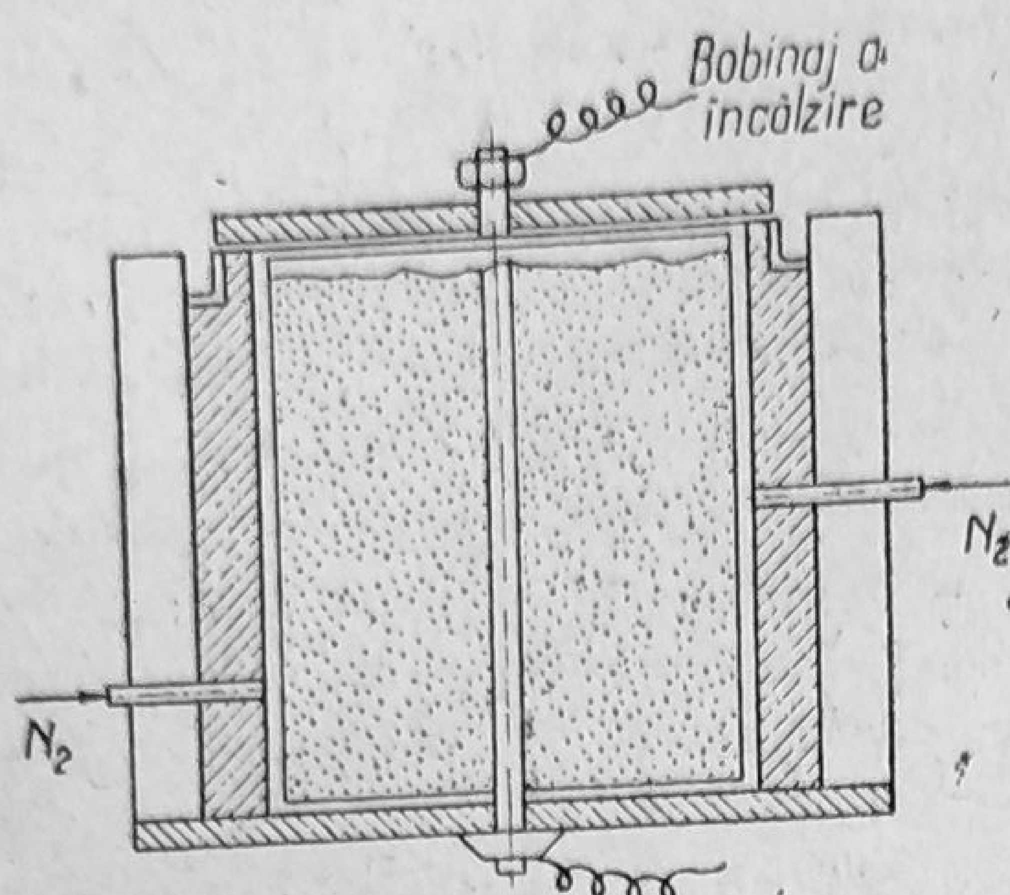


Fig. 175. — Schema cuptorului pentru cianamide.

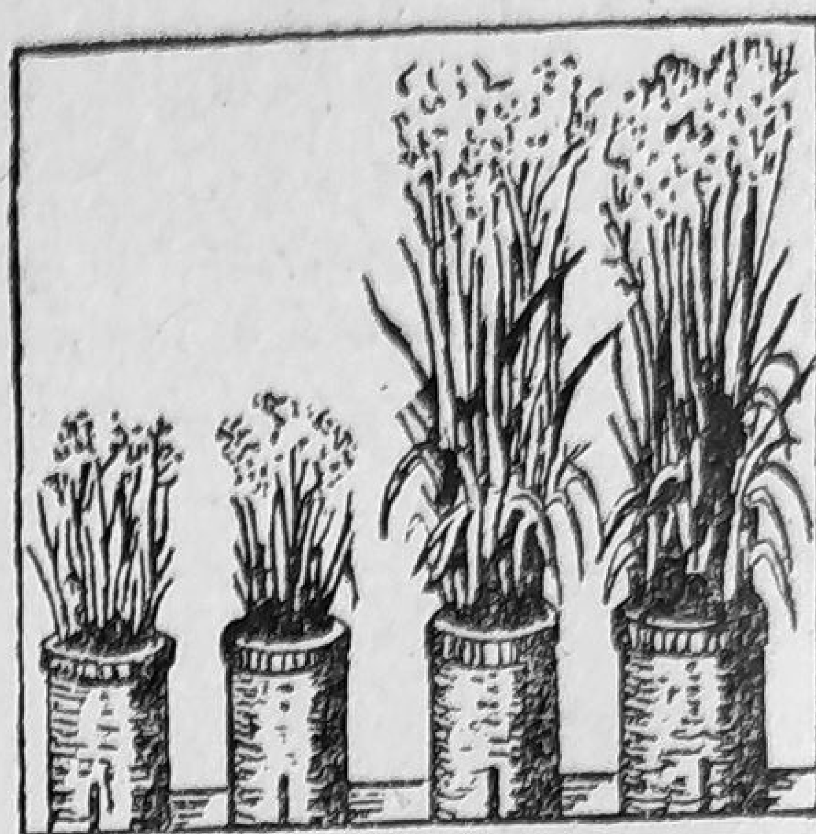
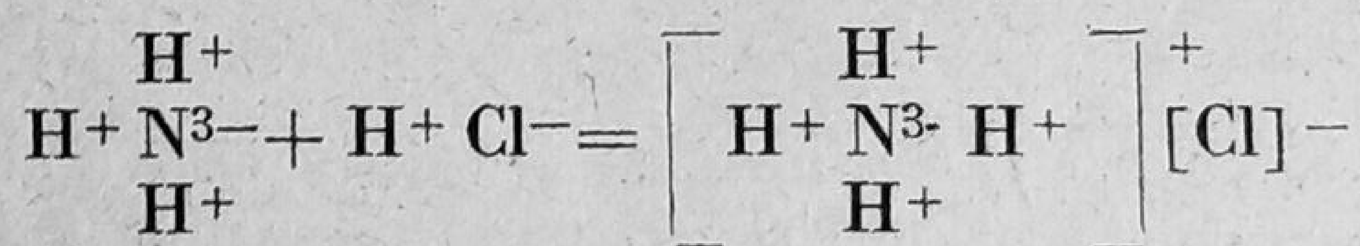


Fig. 176. — Influența îngrășămintelor de cianamidă de calciu asupra creșterii ovăzului.

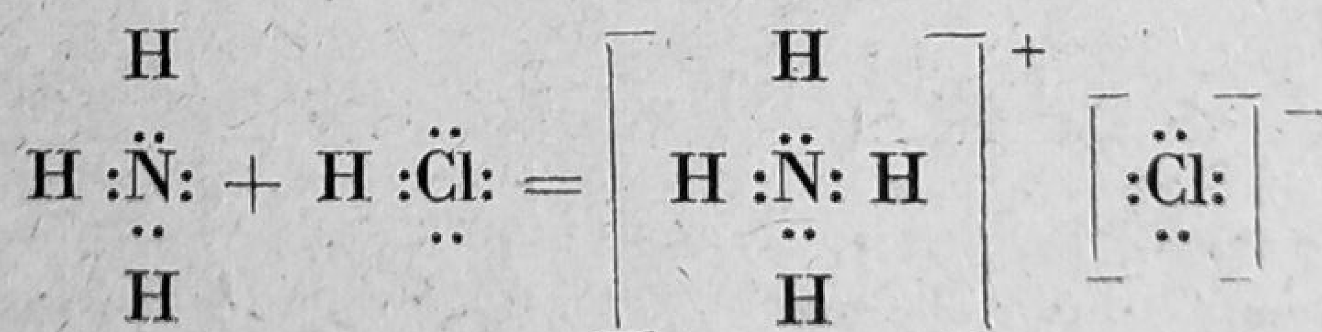
§ 2. **Formarea complecșilor**. Reacțiile de adiție ale amoniacului la apă și acizi, studiate în paragraful precedent, nu se încadrează în reprezentările obișnuite ale legăturilor prin valență. Desigur ambele substanțe intrând în reacție au molecule neutre cu totul stabile și în stare să existe independent, formându-se în concordanță deplină cu cerințele teoriei valenței. Niciunul dintre participanții la reacțiile de combinare nu conțin electroni impari, capabili să realizeze o legătură de valențe. Intre altele, experiența ne arată că reacția de adiție are totuși loc însoțită nu rareori de o mare eliminare de căldură ducând la formarea de compuși stabili, cum sunt majoritatea sărurilor de amoniu.

Indicațiuni asupra caracterului procesului care se desfășoară în reacția de adiție ni le dau însăși proprietățile produșilor obținuți, sărurile de amoniu. Deoarece acestea pierd întotdeauna în soluție ionul $NH_4^{\cdot}$, în formarea lor trebue să aibă loc combinarea moleculei neutre de amoniac cu un ion de hidrogen. Aplicând procesului arătat reprezentarea lui Kossel și Lewis, obținem următoarele scheme ale reacțiilor ; de exemplu între NH_3 și HCl, după *Kossel* :



$$\begin{matrix} H^+ \\ H^+ N^{3-} \\ H^+ \end{matrix} + H^+ Cl^- = \left[\begin{matrix} H^+ \\ H^+ N^{3-} H^+ \\ H^+ \end{matrix}\right]^+ [Cl]^-$$

după *Lewis* :



$$\begin{matrix} H \\ H:\ddot{N}: \\ H \end{matrix} + H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = \left[\begin{matrix} H \\ H:\ddot{N}:H \\ H \end{matrix}\right]^+ \left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\right]^-$$

Din ambele scheme reiese acelaşi lucru ; azotul amoniacului atrage către sine un ion de hidrogen dela clor. Contrariu reacțiilor chimice obișnuite, ducând la prezența unor legături de valență, procesul arătat *nu* este însoțit de o formare de noi perechi electronice (sau, după Kossel, de o trecere a electronilor).

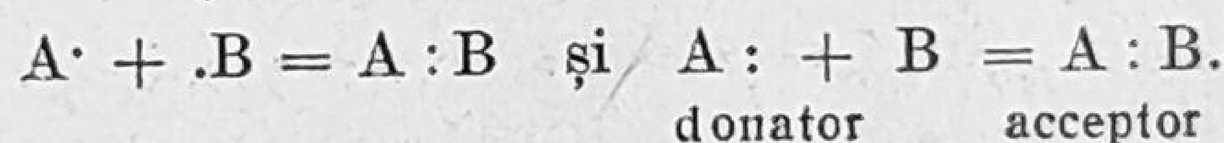
Compușii formați din părțile constituente pe o cale de legare neînsoțită de

prezența de noi perechi electronice, se numesc *complecși*. Este evident că aceștia nu pot fi considerați din punct de vedere al reprezentărilor obișnuite, cu referire la legătura de valență (III, § 4) și deci pentru studierea lor s'ar cere enunțarea unei teorii speciale. In ce raport ar sta aceasta cu teoria valenței se poate vedea din următoarele considerente : când, de exemplu, sodiul se combină cu clorul, procesul poate fi împărțit în două stadii : *a*) electronii de valență ai ambilor atomi se unesc într'o pereche extrasă din clor cu formare de ioni Na^+ și Cl^- și *b*) pe socoteala atracției reciproce, ambii ioni se unesc. Teoria valenței cuprinde cazuri relative numai la *primul* stadiu al procesului (adică ai unei prezențe de noi perechi electronice). Dimpotrivă teoria compușilor complecși se referă la *al doilea* stadiu (condiționat de atracția reciprocă a particulelor formate după regula valenței). De aceea ea nu înlocuește deloc teoria valenței, ci apare ca o desvoltare ulterioară a ei, complementară și necesară.

1. In momentul de față există două interpretări ale teoriei formării combinațiilor complexe. Din punct de vedere al unei tratări *electrostatice*, pornind dela Kossel, formarea combinațiilor complexe are loc pe socoteala atracției, cât și polarizării reciproce a particulelor. De exemplu, în reacția amoniacului cu HCl, ionul de hidrogen se găsește în același timp sub acțiunea atracției din partea ionului de clor, cât și din partea azotului din amoniac. Deoarece acesta din urmă se manifestă mai puternic, se va forma sarea de amoniu cu cationul NH_4^+ și anionul Cl^-, în care ionii se și descompun prin disolvarea lor în apă.

2. O altă interpretare a teoriei formării complecșilor a fost făcută de Lewis și a fost desvoltată mai ales de Sidgewick (1927). La baza ei stă ideea așa zisei *legături date acceptate* (sau coordinative, semipolară). După reprezentarea lui Lewis-Sidgewick atomii care posedă perechi electronice libere au o anumită tendință de a le folosi spre legături cu alte particule. Cu toate acestea atomii ce nu au o configurație electronică sfârșită, au o tendință cunoscută de a-și completa stratul periferic pe seama folosirii unor perechi electronice străine. Atomii de primul fel poartă numele de *dătători*, iar cei de al doilea fel numele de *acceptori*. Dacă ambele tendințe se manifestă cu destulă tărie, între atomi va apare *o legătură pe seama perechii electronice a dătătorului*. De exemplu, formarea ionului NH_4^+ are loc pe seama perechii electronice libere a atomului de N și are loc pentrucă atomul de azot al amoniacului este un dătător mai bun decât ionul de clor.

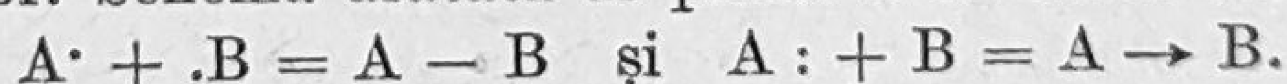
Prin confruntarea proceselor formării legăturii obișnuite de valență cât și a celei donatoare-acceptoare, se obțin următoarele scheme :



$$A^{\cdot} + .B = A:B \quad \text{și} \quad \underset{\text{donator}}{A:} + \underset{\text{acceptor}}{B} = A:B.$$

Din aceste scheme se poate constata că ambele procese se deosebesc prin originea perechii electronice de legătură, iar legăturile formate la urmă sunt de același gen. Deci din punctul de vedere al lui Lewis-Sidgewick, forțele ce acționează în formarea complecșilor nu se deosebesc de cele obișnuite de valență (III, § 4, 2).

In formulele structurale ale combinațiilor, legătura dătătoare-acceptoare nu se notează cu o trăsătură simplă (ca aceea de valență obișnuită), ci ca o săgeată cu direcția dela dătător la acceptor. Schema arătată ar putea fi de aceea transcrisă mai jos astfel :



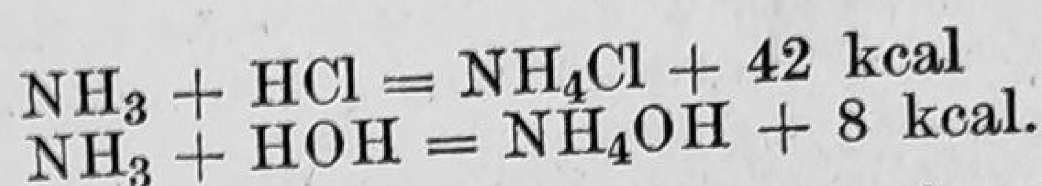
$$A^{\cdot} + .B = A - B \quad \text{și} \quad A: + B = A \rightarrow B.$$

3. Punctele de vedere ale lui Kossel și Lewis-Sidgewick nu se exclud, ci se completează reciproc. Desigur ca urmare, din reprezentarea rezonanței (III, § 4, 4), fiecare legătură complexă trebue privită ca o superpoziție a ambelor stări extreme. Abia atunci când numai una din aceste stări domină într'atât de mult, încât numai ea poate fi practic luată în considerare, e cert că devine aproximativ justă *una* numai din interpretările expuse de mai sus.

Schemele formării de NH_4Cl după Kossel și Lewis înfățișate mai sus demonstrează că poziția centrală, în compusul complex analizat, o ocupă azotul. Un asemenea atom sau ion central se numește atom central. Alte părți

constitutive ale compusului complex sunt aranjate diferit în raport cu atomul central: pe când hidrogenii sunt direct legați cu el (se găsesc în *sfera interioară* a atomului central), ionul de clor este mai depărtat (se găsește în *sfera exterioară*) și deci este mult mai slab legat. Diferența dintre sferele interioară și exterioară se notează de o biceiu în formulă închizându-se prima în paranteză pătrată (împreună cu atomul central). De exemplu, notarea complexă a clorurii de amoniu va fi $[NH_4]$ Cl. Atât această formulă cât și schemele lui Kossel și Lewis arătate mai sus subliniază deplina egalitate a tuturor atomilor de hidrogen în număr de patru, situați lângă azot, indiferent care din ei s'a inclus în amoniacul inițial și care a fost alipit ulterior.

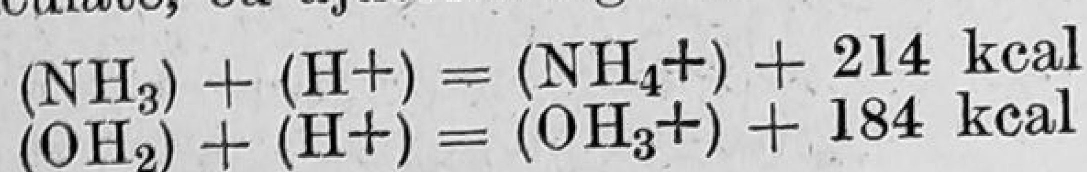
4. Evident că azotul amoniacului va atrage cu atât mai ușor ionul de hidrogen, cu cât acesta va fi mai slab reținut de către radicalul acid al acidului respectiv (adică cu cât acidul e mai tare). De aceea căldura de formare a sărurilor de amoniu din acizii tari este mai mare decât din acei slabi. De exemplu, pentru HCl și H_2O (considerând apa ca pe un acid slab), avem:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42 \text{ kcal}$$
$$NH_3 + HOH = NH_4OH + 8 \text{ kcal.}$$

Din contra descompunerea sărurilor de amoniu în amoniac și acid liber are loc cu atât mai lesne, cu cât radicalul acid atrage mai puternic ionul de hidrogen (adică cu cât acidul dat este mai slab). De aceea, NH_4Cl, de exemplu, se descompune numai la aproximativ 300°, pe când NH_4OH este nestabil chiar la temperatura obișnuită.

5. Ionul de amoniu este foarte analog cu ionul de oxoniu (OH_3+) amintit mai înainte (V, § 5, 1) și în special ambii se formează cu o degajare însemnată de căldură. Astfel, pentru ionii *gazoși* au fost calculate, cu ajutorul legii lui Hess, următoarele călduri de formare:



$$(NH_3) + (H^+) = (NH_4^+) + 214 \text{ kcal}$$
$$(OH_2) + (H^+) = (OH_3^+) + 184 \text{ kcal}$$

După cum se vede prin comparație, căldura de formare a ionului de oxoniu este mai mică decât aceea a amoniacului. In legătură cu aceasta este mai mică și stabilitatea sărurilor de oxoniu, care în stare liberă sunt cunoscute numai pentru unii acizi mai tari. Astfel avem cazul pentru sarea OH_3ClO_4 (= $HClO_4 \cdot H_2O$), pentru care studiul structurii cristaline a arătat că ea este cu totul identică cu structura sării corespunzătoare a amoniului NH_4ClO_4.

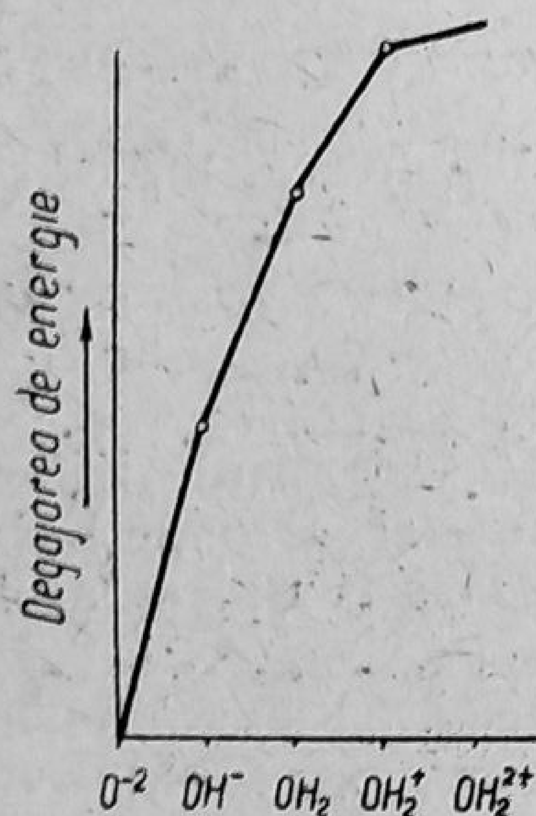


Fig. 177. — Energia de combinare treptată a H+ cu ionul de oxigen.

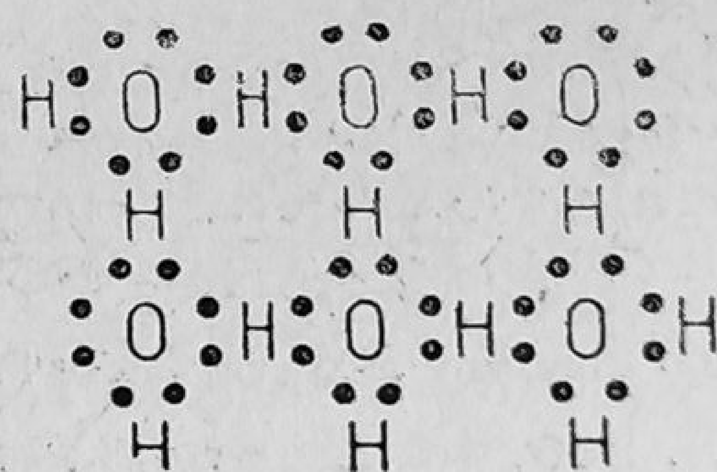


Fig. 178. — Schema structurii moleculare a gheții.

6. Din modelul electronic al moleculei de apă HOH decurge direct posibilitatea principială a existenței, în afară de aceea a ionului OH_3+ și a aceleia a ionului OH_4^{2+}. Totuși după cum rezultă schematic din datele calculului (după Kossel) din fig. 177, cantitățile respective de energie eliminată în alipirea ulterioară a ionilor de hidrogen de către ionul de oxigen cu două sarcini negative (O^{2-}) scad pe măsura creșterii ionilor de hidrogen. De aceea, în soluție, ionul de OH_4^{2+} nu poate avea o existență stabilă, chiar dacă el s'ar forma pe loc, deoarece ar trebui să treacă în OH_3^+ după ecuația: $OH_4^{2+} + OH_2 = 2\ OH_3^+$. Cu toate acestea, la cercetarea cu raze X a cristalelor de ghiață, datele obținute pledează pentru

structura moleculară arătată în fig. 178, unde fiecare hidrogen se găsește în directă vecinătate cu doi oxigeni și fiecare oxigen cu patru hidrogeni. Astfel, în stare solidă configurația corespunzând ionului OH_4^{2+} apare posibilă.

Am examinat până acum formarea compușilor complecși în cazul sărurilor de amoniu unde azotul amoniacului este atomul central. Totuși întâlnim mult mai des formarea complecșilor aproape liberi de ioni.

Pentru studierea acestui caz să ne întoarcem înainte de toate la reacția ionilor cu moleculele de apă dipolare. După cum s'a menționat (v. § 4), sub acțiunea dipolului electric format de ion, moleculele de apă se orientează precis în raport cu ionul, fiind apoi atrase de către extremitatea dipolului cu sarcină opusă (vezi fig. 113). Astfel se formează în soluție, pe seama unei asemenea atracții, un ion hidratat (fig. 130). Să admitem acum că începem să concentrăm soluția. Intr'un anumit moment vor începe să se separe din ea cristale de substanță disolvată, având în compoziția lor și ionul examinat de noi. Astfel dacă moleculele de apă care-l înconjoară direct în soluție n'ar fi trainic legate de dânsul, atunci prin eliminarea ionului la separare apa nu ar intra în compoziția cristalelor. Dacă, dimpotrivă, legătura ionului cu moleculele de apă este destul de trainică, atunci el va intra în compoziția cristalului ca un număr oarecare de molecule de apă de cristalizare. Ca rezultat se va obține un cristal hidratat al substanței date, reprezentând în fond un *compus complex* al ionului în chestiune cu apa. De exemplu, cristalul hidratat, violet, al clorurii de crom, având compoziția $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ este de fapt un compus complex de formulă $[Cr(OH_2)_6]\,Cl_3$, în care în afara atomului central (ionul Cr^{3+}) mai există în sfera interioară 6 molecule de apă, dipolare. In același mod trebue considerați și alți cristali hidratați ca fiind compuși complecși (deși o parte din apa lor de cristalizare se poate găsi și în sfera exterioară).

Generalizând, desigur că formarea compusului complex poate să aibă loc nu numai prin reacția ionului dat cu apa, dar și cu alte molecule neutre. De exemplu, prin acțiunea amoniacului asupra unei soluții apoase de $CuCl_2$ se formează un complex, de compoziție $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, descompunându-se în ionii $Cu\,[(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ și 2 Cl'. Pe de altă parte, formarea complecșilor nu trebue neapărat să aibă loc în soluție, compușii complecși se formează deseori și prin reacția substanțelor solide cu cele gazoase. De exemplu $CaCl_2$ anhidru într'o atmosferă de amoniac dă un complex de compoziția $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$. Fondul însuși al procesului rămâne aici același și constă în alipirea moleculelor neutre la un ion oarecare pe seama unei atracții reciproce ce a apărut.

Această atracție acționează nu numai între ioni și molecula dipolară, ci într'un grad și mai mare și între ionii cu sarcină diferită. Să considerăm, de exemplu, că la un ion pozitiv oarecare are loc atragerea simultană a câtorva ioni negativi. Dacă, în acest caz, respingerea reciprocă a acestora din urmă va fi mai slabă decât atracția lor de către atomul central, gruparea formată se poate dovedi atât de stabilă, încât să existe ca atare și în stare solidă și în soluție. Un caz de acest gen are loc, de exemplu, pentru compusul $Na_2\,[SiF_6]$, în care ionii fluorului sunt atrași de ionul Si^{4+} cu mai multă putere decât respingerea lor reciprocă (fig 179). Acest compus dă în soluție apoasă ionii 2 $Na^{\cdot}$ și $[SiF_6]''$.

In sfârșit este posibil cazul în care sunt atrași parțial și în același timp,

de către ionul dat, ioni de semn contrariu cât și parțial molecule neutre. Dacă sunt reținuți și unii și alții de către atomul central și cu suficientă putere, vom avea un compus complex, de exemplu $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, care va fi stabil și în stare solidă și în soluție, dând în aceasta din urmă ioni de $[Pt(NH_3)_4 Cl_2]^{\cdot\cdot}$ și 2 Cl′.

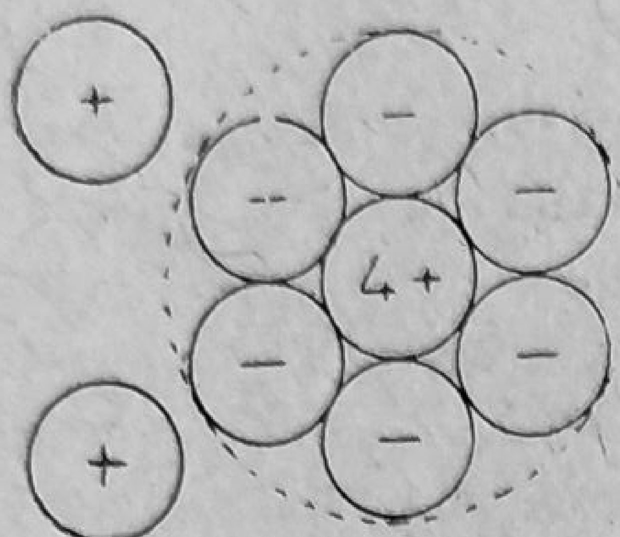


Fig. 179. — Schema structurii $Na_2[SiF_6]$.

7. Faptul că în compusul arătat se disociază numai doi ioni de clor, iar ceilalți doi sunt reținuți durabil în sfera interioară a complexului, se poate stabili direct prin experiență. Astfel dacă se adaugă $AgNO_3$ în soluția de $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ se va separa pe loc un precipitat de AgCl. Prin cântărire și calcul se poate constata că dintre toți cei 4 ioni de clor conținuți în moleculă se precipită sub formă de AgCl numai doi. Deci numai doi ioni de Cl– din cei patru se găsesc în sfera exterioară. Pe lângă rezultatele exacte ale analizei chimice, acest fapt este cuprins, așa dar, și în formula menționată.

Din cele de mai sus reiese : compușii complecși pot fi foarte deosebiți, deoarece în compoziția sferei exterioare pot intra atât ioni cât și molecule neutre, precum și ambele laolaltă. Numărul total al unor asemenea particule, formând sfera interioară, lângă atomul central dat, se numește *numărul său coordinativ*. Astfel pentru exemplele citate, avem numărul coordinativ 4 pentru azot, 6 pentru Cr^{3+}, 4 pentru Cu^{2+}, 8 pentru Ca^{2+} și 6 pentru Si^{4+}.

Exerciții : Care sunt numerele coordinative ale atomilor centrali din următorii compuși complecși :
$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$, $[Ag(NH_3)_2]NO_3$?

Pentru determinarea *sarcinii* ionulu complex format are o importanță hotărîtoare, pe deoparte însăși sarcina atomului central, iar pe de altă parte sarcinile ionilor de semn contrar intrând în sfera interioară, precum și numărul lor. Moleculele ce intră în sfera interioară pot fi trecute cu vederea, în determinarea sarcinii, deoarece sunt complet electroneutre. De exemplu, în cazul complexului $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, dubla sarcină pozitivă a atomului central (Cu^{2+}) se păstrează pentru tot complexul cationului. In cazul $K_2[PtCl_6]$ și $Pt[(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ însuși atomul central (Pt^{4+}) are patru sarcini pozitive (mai exact este pozitiv-tetravalent), iar ionii complecși $[PtCl_6]''$ și $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}$ poartă respectiv două sarcini negative și două pozitive.

Pe de altă parte sarcina ionului complex trebue să fie numeric egală cu sarcina totală a ionilor sferei exterioare și să fie de semn opus. De aici se poate determina din nou cu ușurință sarcina ionului complex. De exemplu, la complexul $K_2[PtCl_6]$ se găsesc în sfera exterioară doi ioni de potasiu încărcați pozitiv. Deci ionul complex însuși are două sarcini negative.

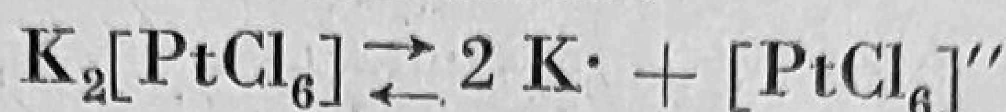
Exerciții : Care sunt sarcinile ionilor complecși ai compușilor înșirați în exercițiul precedent ?

Cunoscând compoziția combinației complexe este ușor de aflat sarcina atomului central însuși. Evident că el trebue să fie numeric egal și opus ca semn sumei algebrice a sarcinilor tuturor celorlalți ioni care intră în formulă.

De exemplu, pentru $K_2[PtCl_6]$ această sumă algebrică este egală $(2^+) + (6^-) = (4^-)$. Deci atomul central (Pt) are, în combinația dată, patru sarcini pozitive, adică el este tetravalent pozitiv.

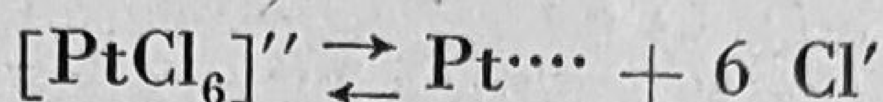
> *Exerciții* : Să se determine sarcinile atomului central în combinațiile complexe din exercițiile precedente.

Pe cât de variate sunt combinațiile complexe în raport cu compușii lor, pe atât sunt de variate și în raport cu stabilitatea sferei interioare. Deși prin disocierea $K_2\ [PtCl_6]$ împreună cu echilibrul :



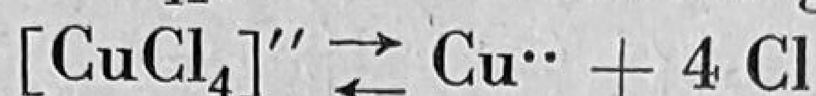
$$K_2[PtCl_6] \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + [PtCl_6]''$$

are loc și echilibrul după schema :



$$[PtCl_6]'' \rightleftarrows Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\ Cl'$$

totuși ultimul este atât de puternic deplasat spre stânga, pentru acest compus, încât ionii $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ și Cl' aproape că nu există în soluție. Dimpotrivă, pentru complexul, de exemplu $K_2[CuCl_4]$, echilibrul analog :



$$[CuCl_4]'' \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4\ Cl$$

este atât de puternic deplasat spre dreapta, încât în soluții diluate ionii complecși $[CuCl_4]''$ aproape că nici nu există. Intre aceste cazuri extreme există un număr de cazuri intermediare, când există în soluții, în același timp, atât ioni complecși cât și produși ai disocierii lor înaintate.

Atât $K_2[PtCl_6]$ cât și $K_2[CuCl_4]$ se formează prin reacția sărurilor neutre, după schemele : $PtCl_4 + 2\ KCl$ și $CuCl_2 + 2\ KCl$. Deși acești doi compuși intră în același grad în definiția de complecși, totuși, practic, substanțele asemănătoare $K_2[CuCl_4]$ cu sfera interioară puțin stabilă sunt deseori numite *săruri duble*, fiind notate în felul acesta : $CuCl_2 \cdot 2\ KCl$. Un asemenea mod de reprezentare se obișnuește și la cristali hidratați.

8. Stabilitatea în sfera interioară a unei combinații complexe oarecare poate fi exprimată cantitativ prin valoarea constantei sale caracteristice de disociere (așa zisa *constantă* a instabilității complexului). Cu cât această mărime e mai mică, cu atât e mai stabilă sfera interioară (la un număr coordinativ dat). De exemplu pentru ionii complecși $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ și $[Ag(CN)_2]'$ expresia corespunzătoare se prezintă astfel :

$$\frac{[Ag^{\cdot}]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]} = 9 \cdot 10^{-8} \qquad \frac{[Ag^{\cdot}]\,[CN']^2}{[Ag(CN)_2']} = 1 \cdot 10^{-21}$$

De aici se poate vedea că al doilea complex este mai stabil decât primul. Valorile numerice ale instabilității sunt cunoscute deocamdată numai pentru foarte puțini complecși.

9. După cum rezultă din expresia constantei instabilității, concentrația în apă a ionilor atomului central (de exemplu $Ag^{\cdot}$) este cu atât mai mică, cu cât concentrația moleculelor (exemplu NH_3) sau a ionilor (de exemplu CN'), care intră în sfera interioară a compusului complex, este mai mare. In schimb, concentrația ionilor atomului central este cu atât mai mică, cu cât această sferă interioară e mai stabilă.

Dacă într'o soluție există vreun precipitat al vreunui electrolit greu solubil, concentrația ionilor săi se determină prin mărimea disolvării produse. De îndată ce ea scade pentru vreunul din ei, partea respectivă a precipitatului va trece imediat în soluție. De aceea, introducând într'o soluție, peste precipitat, anumite substanțe care formează cu unii din ionii lui compuși complecși, se poate ajunge, în multe cazuri, *la disolvarea precipitatului pe seama formării complecșilor*. Acest lucru poate fi atins cu atât mai ușor, cu cât este mai mare valoarea disolvării produse corespunzătoare precipitatului dat.

De exemplu, AgCl ($Lp = 1 \cdot 10^{-10}$) se disolvă ușor într'un exces de amoniac, pe când AgJ ($Lp = 1 \cdot 10^{-15}$) este practic insolubil în acesta. Ultimul caz este condiționat de faptul

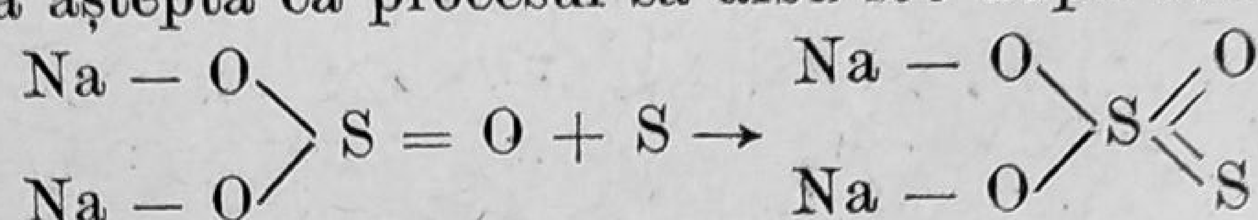
că o concentrație de Ag(10—3 ioni-gram la litru), corespunzând unui produs de disolvare AgJ, este mai mică decât aceea care ar corespunde descompunerii ionului complex $[Ag(NH_3)_2]'$ relativ nestabil. Inlocuind amoniacul prin KCN, putem totuși reuși să disolvăm de asemenea și AgJ, deoarece în cazul acesta însăși concentrația de Ag· se dovedește suficientă pentru posibilitatea formării ionului complex și mult mai stabil $[Ag(CN)_2]'$. Solubilitatea precipitatelor pe socoteala formării complecșilor este foarte frecvent folosită în chimia analitică.

Pe de altă parte ea este produsă în multe reacții de precipitare, însă aici se evită un exces prea mare de precipitat. Dacă, de exemplu, se precipită Ag· cu ajutorul unei soluții de NaCl, se constată că o creștere consecutivă a concentrației excesului său este însoțită mai întâi de o scădere a concentrației argintului rămas în soluție și apoi de o creștere a lui rapidă, ca o urmare a formării ionilor complecși de $[AgCl_2]'$. Cele spuse aici pot fi ilustrate prin datele următoare:

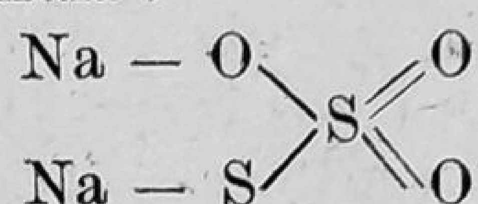
Concentrația NaCl (mol—g/l) . . .	0	0,004	0,036	0,35	0,9	1,9	2,9	3,8
Solubilitatea AgCl (milimol/l) . . .	0,013	0,0007	0,0019	0,017	0,10	0,39	10,0	24,9

10. Sistemul scrierii complexe a formulelor poate fi întrebuințat cu succes deseori și pentru compuși chimici mai simpli. Pentru a ilustra pentru unele cazuri preferința pentru formulele complexe față de formulele structurale obișnuite, să examinăm de exemplu tiosulfatul.

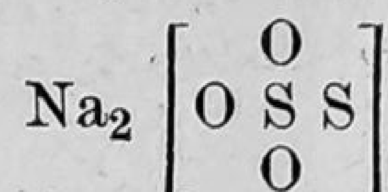
In conformitate cu modul de formare a acestei săruri prin simpla adiție a sulfului la Na_2SO_3, ne-am putea aștepta ca procesul să aibă loc după schema:



Cu toate acestea, reacția tiosulfatului cu iodul, ducând la formarea tetrationatului de sodiu, indică o altă formulă structurală:

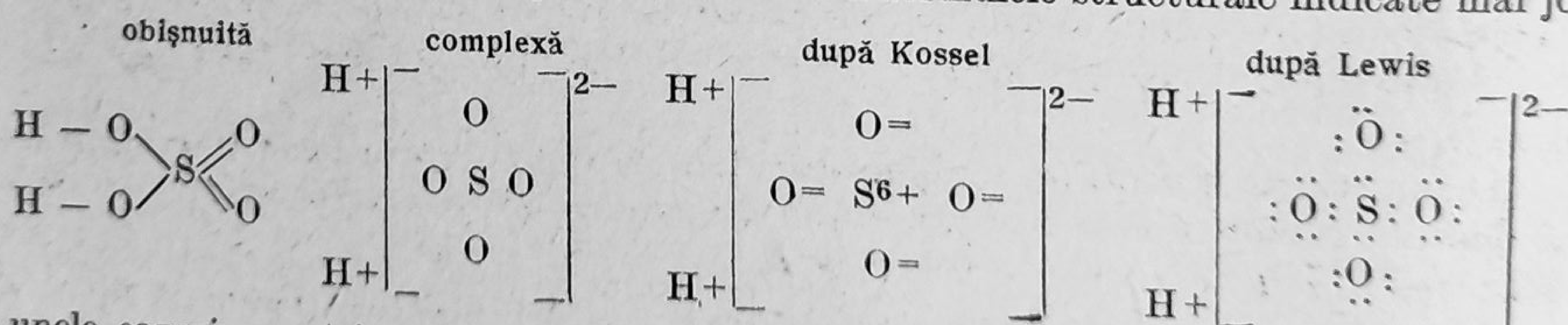


Această contradicție este cu totul înlăturată, dacă se ia pentru tiosulfat, formula complexă:



prin care subliniem deplina egalitate a părților componente separate, din sfera internă, în raport cu ionul Na+ legat complet de anionul complex.

11. Impreună cu formulele structurale obișnuite ca și cu cele complexe, formulele mai detaliate redau bine — după Kossel și Lewis — unele proprietăți ale substanțelor. Insăși această diversitate de mijloace de exprimare a constituției combinațiilor chimice nu trebue să ne provoace nedumerire, deoarece ea reflectă varietatea însușirilor compușilor studiați. De aceea fiecare nou mijloc de exprimare a structurii are drept de existență, dacă nu contrazice datele experimentale și dacă explică mai bine un oarecare număr de însușiri ale corpului studiat decât mijlocul întrebuințat mai înainte. De exemplu, pentru acidul sulfuric se poate folosi, în general, oricare din formulele structurale indicate mai jos:



In unele cazuri se potrivește mai bine una din ele, când analizăm proprietățile sale, iar în alte cazuri alta.

12. Recunoașterea legitimității utilizării diverselor mijloace de exprimare ale structurii, pentru una și aceeași substanță, are o semnificație principială profundă, deoarece reprezintă în fond respingerea vechii reprezentări metafizice a moleculelor constante, neschimbate și absolut identice unele cu altele. „Majoritatea naturaliștilor își închipuie încă că identitatea și deosebirea sunt contrarii ireconciliabile și nu poli opuși ai aceleiași

unități, manifestându-se numai prin interacțiunea lor, prin includerea deosebirii în identitate" (Engels). In legătură cu desvoltarea studiului asupra moleculelor active (IV § 3, 6) ș.a.m.d., nu se poate afirma actualmente în niciun caz că toate particulele unei substanțe chiar în aceleași condiții, sunt absolut identice, în toate privințele. Se poate mai curând raționa că nu există nicio moleculă complet identică cu o altă moleculă oarecare. Dar din acest punct de vedere, chiar diferitele formule structurale trebue considerate și ca o exprimare extremă a structurilor unor molecule existând real, dar diferite pe cadrele identității lor. De aici decurge în mod necesar și posibilitatea principială a trecerii unei structuri în alta, ceea ce se și confirmă, nu rareori, chiar pe cale experimentală.

§ 3. **Combinațiile oxigenate ale azotului**. Pentru azot sunt cunoscuți oxizii corespunzând formal tuturor gradelor valenței sale, dela unitate până la cinci: Formulele și denumirile sunt arătate mai jos:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
protoxid de azot	oxid de azot	anhidridă azotoasă	bioxid de azot	anhidridă azotică

Anhidrida azotică se prezintă ca o substanță solidă, iar ceilalți oxizi în condiții obișnuite sunt gazoși.

1. Prin reacția cu cuprul metalic încălzit, toți oxizii azotului se descompun complet, formând CuO și N_2. După cantitatea de oxid de cupru rezultată și volumul de azot pus în libertate, se poate stabili formula oxidului analizat.

2. Cu excepția N_2O toți oxizii azotului sunt otrăvitori. Pericolul de otrăvire se mărește prin faptul că în acest caz căile respiratorii se irită relativ puțin, dar simptomele sunt foarte grave (dureri de piept, astm puternic, etc.). Cea mai mare parte din simptome apar abia la câteva ore după inspirația lui. Inspirarea timp de o oră de aer, care conține 0,5 mg oxizi de azot la litru, poate pune viața în pericol. Ca măsuri de prim ajutor, i se dau celui intoxicat mari cantități de lapte, i se fac inhalații de oxigen și i se fac injecții de camfor; i se recomandă victimei repaus absolut. La otrăviri cronice se manifestă catarul căilor respiratorii, hemoptizii, accelerarea pulsului și distrugerea totală a dinților.

Protoxidul de azot poate fi obținut prin descompunerea azotatului de amoniu (NH_4NO_3) conform ecuației: $NH_4NO_3 = N_2O + 2\ H_2O + 30$ kcal. La 168° sarea de amoniu se topește, iar la 190° începe să se descompună. Mai sus de 300°, descompunerea NH_4NO_3 are loc cu explozie.

Protoxidul de azot este un gaz incolor, cu miros slab, plăcut și cu gust dulceag. In apă se disolvă destul de bine, fără să reacționeze chimic cu dânsa.

Prin încălzire, oxidul de azot se descompune relativ ușor după reacția:



$$2\ N_2O = 2\ N_2 + O_2 + 39 \text{ kcal}$$

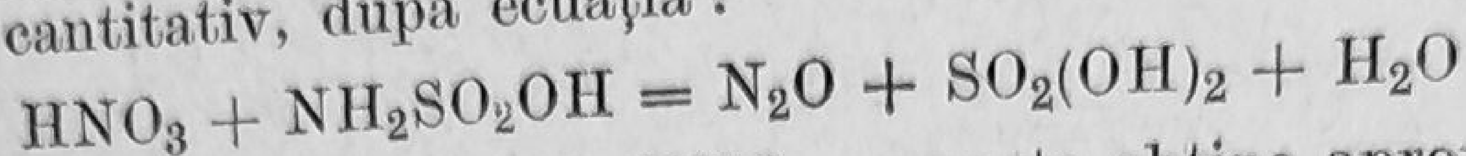
De aceea la temperaturi înalte acesta funcționează ca oxidant destul de puternic. De exemplu o așchie arzând slab se inflamează în acest gaz (ca și în oxigen pur).

Deoarece desprinderea oxigenului dela N_2O are loc numai la o temperatură destul de ridicată, acest gaz care întreține arderea nu întreține cu toate acestea respirația și într'o atmosferă de N_2O pur omul s'ar asfixia. Respirat în amestec cu aerul dă naștere la o stare de beție caracteristică, însoțită de o relaxare însemnată a durerilor. In legătură cu acest fapt, protoxidul de azot este numit și „gaz hilariant", fiind întrebuințat uneori în operațiuni ca narcotic. Structura sa interioară corespunde, după cât se pare, formulei: $N{\equiv}N{=}O$.

3. Protoxidul de azot obținut prin descompunerea termică a NH_4NO_3 conține întotdeauna urme de NO, de care poate fi liberat, dacă îl trecem printr'o soluție de $FeSO_4$.

Protoxidul de azot, (temp. de topire -91^0, temp. de fierbere -89^0), se disolvă bine nu numai în apă, dar și într'un număr de solvenți organici. Un volum de apă absoarbe la 0^0 cca 1,3, iar la 25^0 aproximativ 0,6 volume de N_2O. Prin răcirea unei soluții saturate se formează un cristal de compoziție $N_2O \cdot 6H_2O$, prin a cărui încălzire se poate obține N_2O pur. In opoziție cu NO protoxidul de azot nu se combină cu oxigenul. In amestec cu hidrogen sau cu amoniac, explodează puternic la încălzire, iar reacțiile în ambele cazuri produc azot liber și vapori de apă.

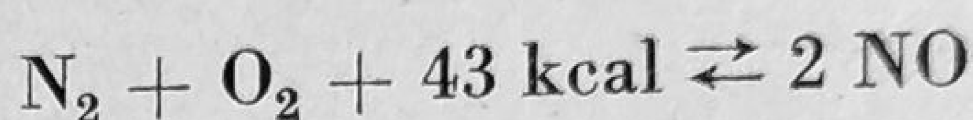
4. Un mijloc lesnicios pentru obținerea protoxidului de azot este încălzirea slabă a acidului sulfaminic (§ 1, 24) cu acid azotic 73% în prealabil fiert. Reacția în aceste condiții are loc cantitativ, după ecuația:



$$HNO_3 + NH_2SO_2OH = N_2O + SO_2(OH)_2 + H_2O$$

Din 4 g acid sulfaminic și 10 cm³ HNO_3 se poate obține aproximativ 1 l N_2O curat.

In condiții normale, azotul nu reacționează chimic cu oxigenul. Abia la aproximativ 1200^0 începe să aibă loc vizibil reacția reversibilă, ducând la formarea oxidului de azot:



$$N_2 + O_2 + 43 \text{ kcal} \rightleftarrows 2 NO$$

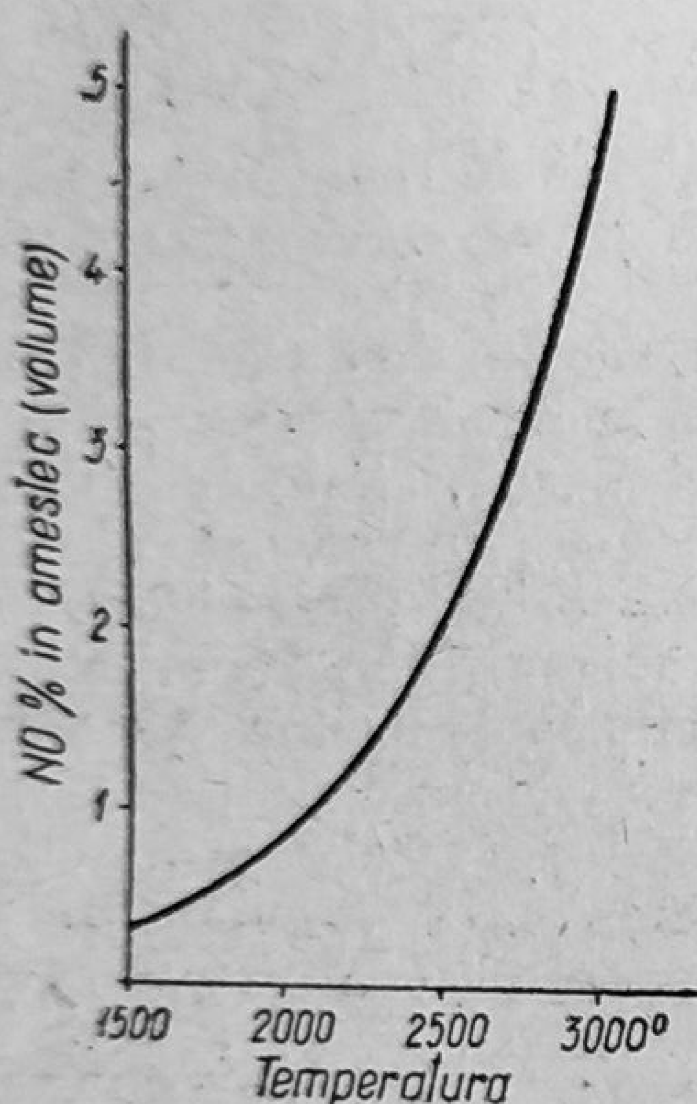
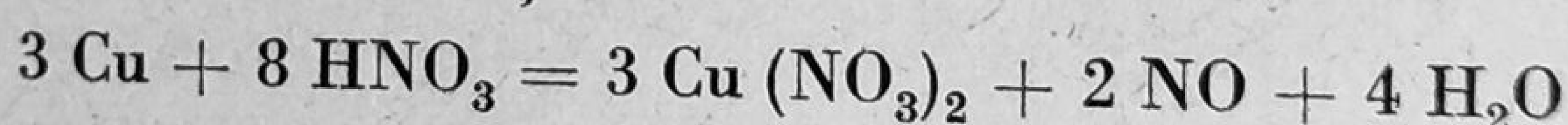


Fig. 180. — Echilibrul sintezei oxidului de azot.

După cum se vede din fig. 180, la circa 1200^0 practic echilibrul este încă deplasat spre stânga, stabilindu-se extrem de încet în aceste condiții: de exemplu, pentru 1500^0, spre a atinge starea de echilibru, se cer 30 de ore; în schimb la temperaturi și mai înalte îi corespunde nu numai un conținut mai mare de NO în amestecul gazos, dar se atinge și mult mai rapid echilibrul, care pentru 3000^0 se stabilește într'o milionime de secundă. De aceea în atmosferă se formează întotdeauna NO în timpul descărcărilor electrice.

Deși oxidul de azot este o combinație foarte endotermică, el este aproape complet stabil în condiții obișnuite (datorită descompunerii lui extrem de lente). In laborator, el se obține prin acțiunea acidului azotic diluat asupra cuprului, conform reacției:



$$3 Cu + 8 HNO_3 = 3 Cu (NO_3)_2 + 2 NO + 4 H_2O$$

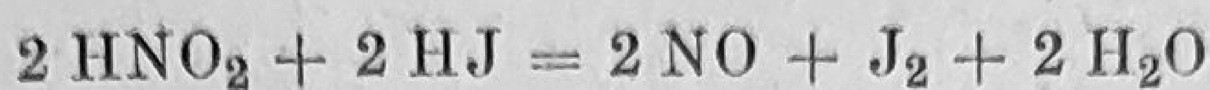
Oxidul de azot este un gaz incolor, relativ puțin solubil, fără să reacționeze chimic cu apa. El cedează oxigenul său destul de greu la temperaturi nu prea înalte, de aceea o țandără aprinsă se stinge, când o introducem într'o atmosferă de NO.

Mai caracteristice pentru oxidul de azot sunt reacțiile de adiție. Astfel cu clorul dă *clorura de nitrozil* (Cl — N = O), care este un gaz de coloare galbenă. Combinarea NO cu oxigenul are loc direct. Se cunosc de asemenea un număr de combinații complexe, conținând NO în sfera interioară.

5. Ecuația de mai sus, cu privire la reacția Cu cu HNO_3, reflectă numai sensul de bază al procesului. De fapt au loc concomitent și reacții auxiliare, prin al căror rezultat se constată că în oxidul de azot mai există și alte gaze, NO_2, N_2O și N_2, fapt ce depinde de concentrația acidului inițial cât și de celelalte condiții ale experienței. La obținerea oxidului de azot, prin reacția citată, ne putem servi de aparatul lui Kipp (fig. 69). In balonul

din mijloc se pune strunjitură (şpan) de cupru şi apoi se umple aparatul cu acid azotic de densitate 1,2...1,3.

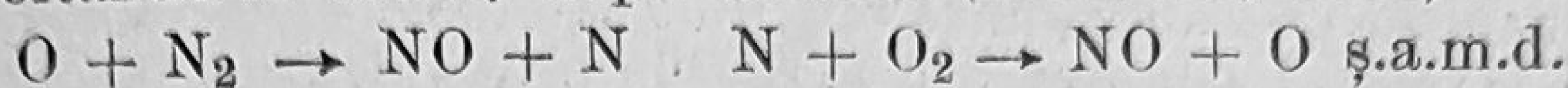
Oxidul de azot foarte pur poate fi obţinut prin trecerea gazului sulfuros prin acid azotic cald de densitate 1,15. Un alt procedeu practic pentru obţinerea NO se bazează pe reacţia :



$$2\,HNO_2 + 2\,HJ = 2\,NO + J_2 + 2\,H_2O$$

In acest scop se toarnă încet acid sulfuric 50% peste o soluţie de 4 M în raport cu $NaNO_2$ şi 1 M în raport cu KJ.

6. Formarea oxidului de azot din elemente este, după cât se pare, o reacţie *ciclică* (VIII, § 2, 6), desvoltându-se astfel, după schema (Zeldovici, 1946) :



$$O + N_2 \rightarrow NO + N \quad N + O_2 \rightarrow NO + O \text{ ş.a.m.d.}$$

Cu toate că este atât de endotermic, oxidul de azot (temp. de fuziune — 164° şi de fierbere — 151°), nu se descompune în mod vizibil în elemente nici la 500°. In stare solidă şi lichidă el are coloarea albastră. O sută de volume de apă disolvă la 0° cam 7 volume de oxid de azot. Fosforul aprins numai puţin, se stinge în acest gaz, dar cel aprins tare continuă să ardă.

Amestecul de NO cu un volum egal de H_2 explodează prin încălzire. In soluţie, SO_2 reduce oxidul de azot până la N_2O, sărurile de $Cr^{\cdot\cdot}$, în mediu acid, până la hidroxilamină, iar în mediu neutru chiar până la amoniac. Tot astfel NO se reduce până la amoniac şi cu hidrogenul născând. Din contră, sub acţiunea unor oxidanţi puternici (CrO_3, $HMnO_4$, HOCl, etc.) NO se oxidează până la acid azotic. Ozonul trece uşor oxidul de azot în N_2O_5. Cu acidul clorhidric, NO formează la temperaturi foarte scăzute produsul de adiţie NO·HCl, roşu, stabil numai în stare solidă.

7. Molecula NO se caracterizează prin distanţa $d_{NO} = 1{,}15$ Å şi printr'o polaritate foarte mică (lungimea dipolului 0,03 Å). In ceea ce priveşte construcţia sa electronică, există trei puncte de vedere esenţiale exprimate prin formulele următoare :



$$:\dot{N} = \ddot{O}: \quad :N \overset{\cdot\cdot}{=} \ddot{O}: \quad :N \equiv \dot{O}:$$

Prima formulă clasică nu este în acord nici cu distanţa nucleară mică şi nici cu mica polaritate a moleculei. Alegerea între a doua (Pauling 1935) şi a treia (Nekrasov 1946), nu poate fi deocamdată complet motivată, ambele însă corespunzând caracteristicelor fundamentale ale moleculei de NO mai bine decât acea clasică.

8. A doua din formulele de mai sus ale NO conţine două legături simple şi una *trielectronică*. Existenţa celei din urmă a fost presupusă de Pauling (1931) şi pentru alte cazuri, de exemplu pentru molecula oxigenului, care din acest punct de vedere se exprimă prin formula $:O \overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot}{—}} O:$, conţinând o legătură simplă şi două legături trielectronice. După Pauling, energia legăturii trielectronice este aproximativ egală cu jumătate din energia legăturii simple dintre aceiaşi atomi, adică este aproape de două ori mai slabă decât legătura electronică obişnuită. Ca şi în cazul NO, reprezentarea structurii moleculei de oxigen în forma : $:\dot{O} \equiv \dot{O}:$ cu doi electroni izolaţi, este mai verosimilă.

9. Reacţia de preparare a clorurii de nitrozil (temp. de fuziune — 64°, temp. de fierbere — 6°) din NO şi Cl se face cel mai bine la 50° şi în prezenţa cărbunelui de lemn (jucând rol de catalizator). NO reacţionează cu bromul, la fel ca şi clorul, formând *bromura de nitrozil* (NOBr), negru-cafenie. In contrast cu NOCl, a cărui descompunere termică începe mai sus de 100°, bromura de nitrozil (temp. de fuziune — 55°, temp. de fierbere — 2°) se descompune parţial chiar la temperaturi obişnuite. Produsul iodurat corespunzător nu este cunoscut, iar cel fluorat poate fi obţinut prin descompunere de substituire a NOCl cu AgF. *Fluorura de nitrozil* (NOF) se prezintă ca un gaz incolor, cu temp. de fierbere — 60°, solidificându-se la — 133°. Din punct de vedere chimic, nitrozilhalogenurile se caracterizează printr'o extraordinară uşurinţă la cedarea halogenului către alte elemente. In speţă, fluorura de nitrozil reacţionează specific cu siliciul, borul şi fosforul roşu ; acesta pus în vapori de NOF, ia foc dela sine. Produsele reacţiei sunt combinaţiile fluorice respective şi oxidul de azot. Clorura de nitrozil poate forma combinaţii complexe cu fluorurile unui număr de metale (Pt, Sn, Sb etc.).

10. Prin reacţia lui NO cu F_2 în loc de NOF se formează după ecuaţia :



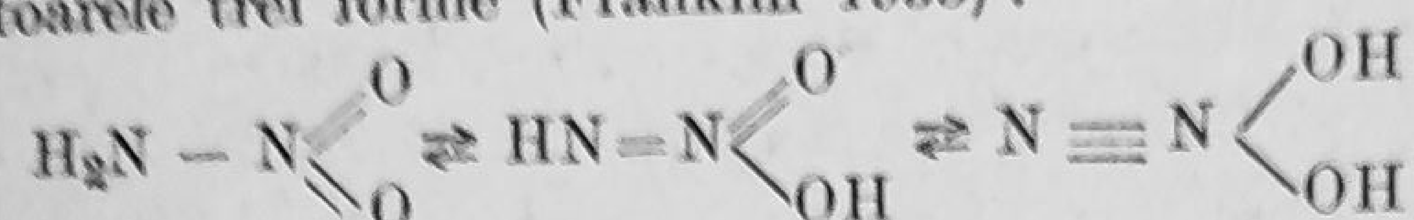
$$4\,NO + F_2 = 2\,NO_2F + N_2,$$

fluorura de nitril (NO_2F) (temp. de fierbere — 72°, temp. de topire — 166°). Aceasta nu

dar la fel cu NOF, trece siliciul, borul,
reacționează cu hidrogenul, sulful și cărbunele, Cu apa se descompune în HF și
fosforul și multe alte metale în combinațiile lor fluorate. poate fi obținut prin acțiunea ozonului
acid azotic. Compusul clorurat analog (NO_2Cl) la — 16° și se solidifică la — 145°.
asupra NOCl. Este un gaz incolor, care se lichefiază asupra ClO_2, se poate

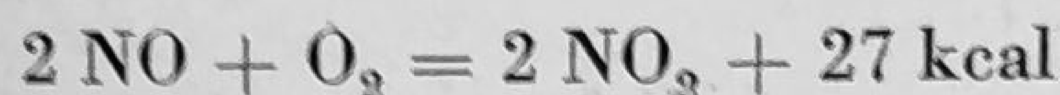
Prin acțiunea aerului uscat, trecut printr'un ozonator, a vaporilor și probabil o
obține *percloratul de nitril* (NO_2ClO_4), având o mică elasticitate se descompune cu apa
structură asemănătoare sărurilor. Această substanță albă, solidă,
în HNO_3 și $HClO_4$.

11. *Nitroamida* (NO_2NH_2), compus amidic corespunzând prin structură haloge-
nurilor de nitril, poate fi obținută numai pe o cale indirectă și destul de complicată. Se
prezintă ca o substanță cristalină, incoloră, puțin stabilă și ușor solubilă în apă, alcool
și eter. Constituția acestui compus aflat în soluție corespunde probabil prezenței unui
echilibru sub următoarele trei forme (Franklin 1935) :



Intr'o soluție apoasă, nitramida are un caracter net acid ($K = 3 . 10^{-7}$). Totuși reacția ei cu bazele nu ne dă săruri, ci duce la descompunerea nitramidei în N_2O și H_2O. Până azi, o singura sare a sa a fost izolată și anume : $HgNNO_2$.

Reacția de combinare a NO cu oxigenul din aer, având loc ușor în condiții obișnuite, duce la formarea *bioxidului de azot* după ecuația :

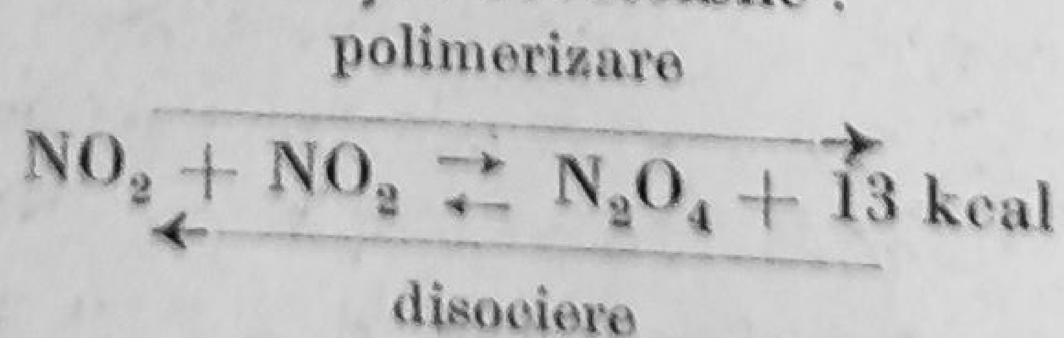


$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 + 27\ \text{kcal}$$

Bioxidul de azot se prezintă ca un gaz brun, lichefiindu-se ușor și fierbând apoi la $+21^0$. Răcit până la -11^0, el se solidifică într'o masă cristalină incoloră. Determinarea greutății moleculare în stare gazoasă, ne dă cifre intermediare între simbolul său simplu ($14 + 2 \cdot 16 = 46$) cât și dublu (92), iar aceste cifre variază cu temperatura experienței, micșorându-se la creșterea ei și mărindu-se paralel cu scăderea ei.

Asemenea rezultate se explică prin existența unui echilibru determinat între moleculele bioxidului de azot (NO_2) și a *peroxidului de azot* (N_2O_4). Din faptul că determinarea greutății moleculare, cam la 150^0, dă valori apropiate de 46, se poate deduce că în aceste condiții, există în gaz numai molecule de bioxid de azot, iar la temperaturi mai joase ele încep să se unească parțial în perechi, formând molecule de N_2O_4. Deoarece procesul formării din molecule neutre a uneia și aceleiași substanțe, de particule mai complexe, de compoziție precis determinată și cu o greutate moleculară dublată, triplată, etc. se numește *polimerizare*, se poate afirma că la temperaturi sub 150^0, NO_2 se polimerizează parțial în N_2O_4. Aceasta se întâmplă în măsură cu atât mai mare cu cât temperatura e mai scăzută, iar în apropierea punctului de solidificare (-11^0) substanța este compusă exclusiv din molecule de N_2O_4. Dimpotrivă, la încălzire, peroxidul de azot se disociază (depolimerizează) în molecule simple.

Fiecărei temperaturi intermediare între $-\ 11^0$ și $+\ 150^0$ îi corespunde o stare anumită a echilibrului reacției reversibile :



$$NO_2 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 13\ \text{kcal}$$

(polimerizare →; ← disociere)

Stările acestui echilibru, la diferite temperaturi, sunt arătate grafic în fig 181.

Deoarece peroxidul de azot este incolor, iar bioxidul de azot este roşu-brun, turburarea echilibrului prin încălzirea sau răcirea amestecului gazos se poate uşor observa, după variaţia coloraţiei.

Bioxidul de azot este un oxidant foarte puternic. Cărbunele, sulful, fosforul, etc. ard uşor în el. Cu vaporii a numeroase substanţe organice dă amestecuri foarte explozive. Inclinarea pentru reacţii de adiţie se manifestă mult mai slab la bioxidul de azot decât la oxid.

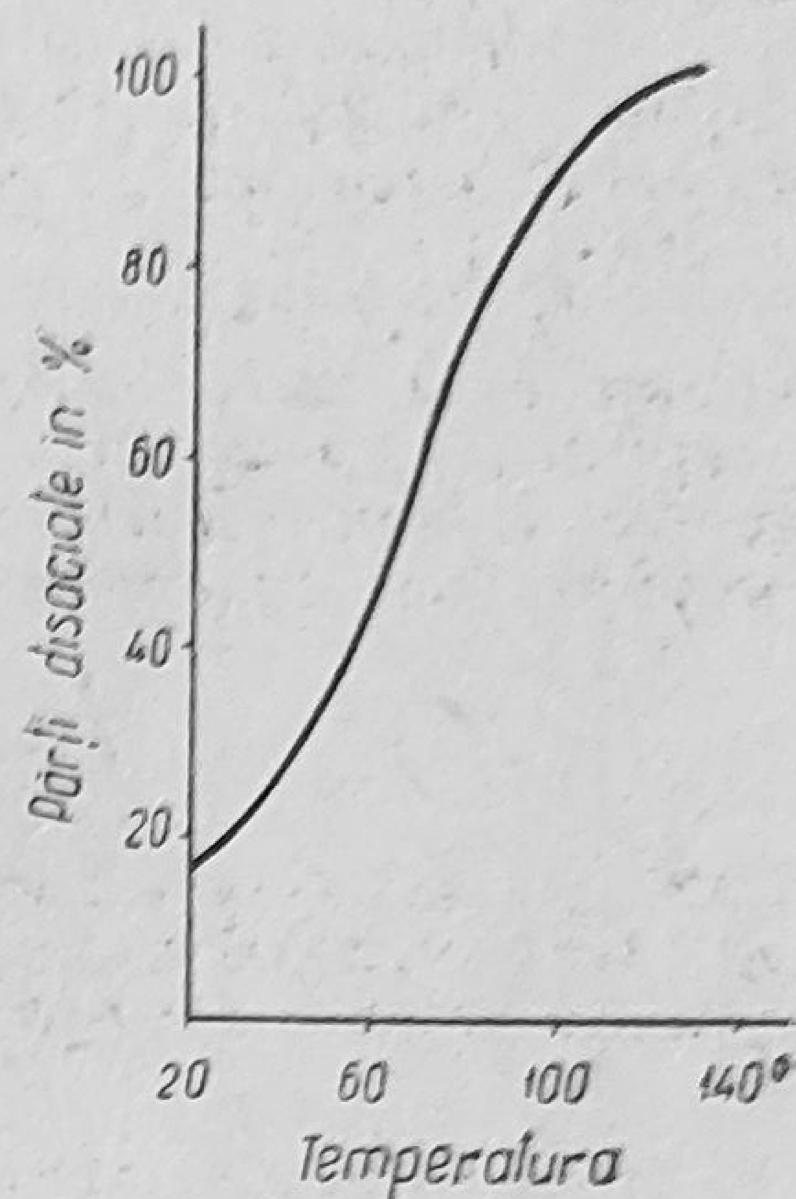


Fig. 181. —Echilibrul polimerizării bioxidului de azot.

12. Molecula de NO_2 are o formă triunghiulară d_{NO} = 1,21 Å; α = 130°) caracterizându-se printr'o mică polaritate (lungimea dipolului este 0,08 Å şi având azotul ca tetravalent; atomul său posedă un electron izolat.

Incepând dela aproximativ 140°, reacţia de formare a bioxidului de azot din NO şi oxigen devine vizibil reversibilă. Stările de echilibru caracteristice la diferite temperaturi sunt indicate în fig. 182, din care se vede că mai sus de 620° bioxidul de azot nu mai poate exista sub o presiune normală.

13. Dacă se calculează numărul total al electronilor exteriori aflaţi în molecula de NO_2 se obţine cifra 17 (5 la azot şi 2·6 la oxigen), deoarece prin legătura de valenţă ce se formează de către o pereche electronică, aceasta trebue să constitue un sistem mai stabil decât electronul unic. De aceea ne putem aştepta ca moleculele cu un număr impar de electroni (aşa numite molecule impare), să fie deosebit de predispuse la diferite reacţii de adiţie, în speţă pentru polimerizare (adică spre o alipire la semeni). Justeţea acestei presupuneri este confirmată de faptul că majoritatea sdrobitoare a tuturor substanţelor capabile de o existenţă stabilă se compun din molecule „pare". Dintre foarte puţinele excepţii face parte oxidul de azot care, având în moleculă 11 electroni exteriori, se combină uşor numai la temperaturi joase cu o serie de substanţe, dar cu manifestări vădite de polimerizare. După datele măsurătorilor magnetice, la —163°, în stare lichidă, conţinutul în molecule polimerizate de $(NO)_2$ atinge 95%. Oxidul de azot solid este compus probabil astfel numai din acest fel de molecule.

14. Reacţia de adiţie a oxigenului la NO este deosebit de interesantă, deoarece constitue unul din cazurile foarte puţin cunoscute. în care, odată cu creşterea temperaturii, nu numai că nu se accelerează procesul chimic, dar într'o oarecare măsură chiar *se încetineşte*. O explicaţie foarte justă a anomaliei remarcate reiese din faptul că în reacţie intră numai molecule dimere $(NO)_2$ a căror posibilitate de a reacţiona scade foarte repede la creşterea temperaturii.

Disolvarea NO_2 (sau a N_2O_4) în apă este însoţită de formare de *acid azotos* (HNO_2) şi *azotic* (HNO_3) :



$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

Pe când acidul azotic este deplin stabil în soluţie, acidul azotos se descompune după reacţia reversibilă :



$$2\,HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$$

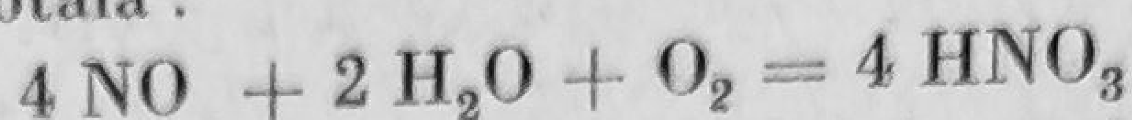
De aceea reacţia NO_2 cu apa are loc practic după ecuaţia :



$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

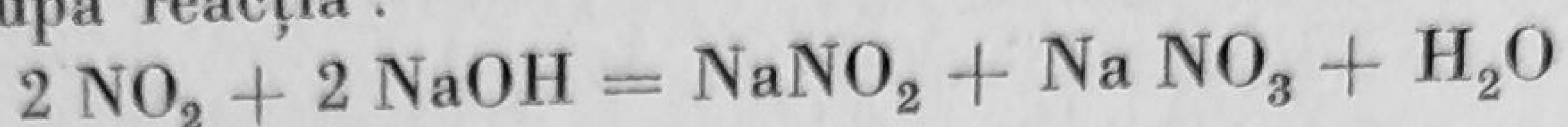
Dacă se face disolvarea bioxidului de azot în prezenţa unui exces de oxigen (aer), atunci NO pus în libertate este oxidat de către acesta până la NO_2.

In aceste condiţii se poate deci trece practic complet bioxidul de azot în acid azotic după ecuaţia totală :



$$4\,NO + 2\,H_2O + O_2 = 4\,HNO_3$$

Intr'un mod analog (dar fără formarea acidului azotic, ci numai a sărurilor sale) are loc procesul disolvării NO_2 în baze, însă în prezenţa concomitentă a unui exces de oxigen. Dacă, dimpotrivă, disolvarea se face în absenţa lui, de exemplu după reacţia :



$$2\,NO_2 + 2\,NaOH = NaNO_2 + Na\,NO_3 + H_2O$$

se formează un amestec de săruri ale acizilor azotos şi azotic, deoarece spre deosebire de HNO_2 singur, sărurile lor sunt dёstul de stabile în soluţie.

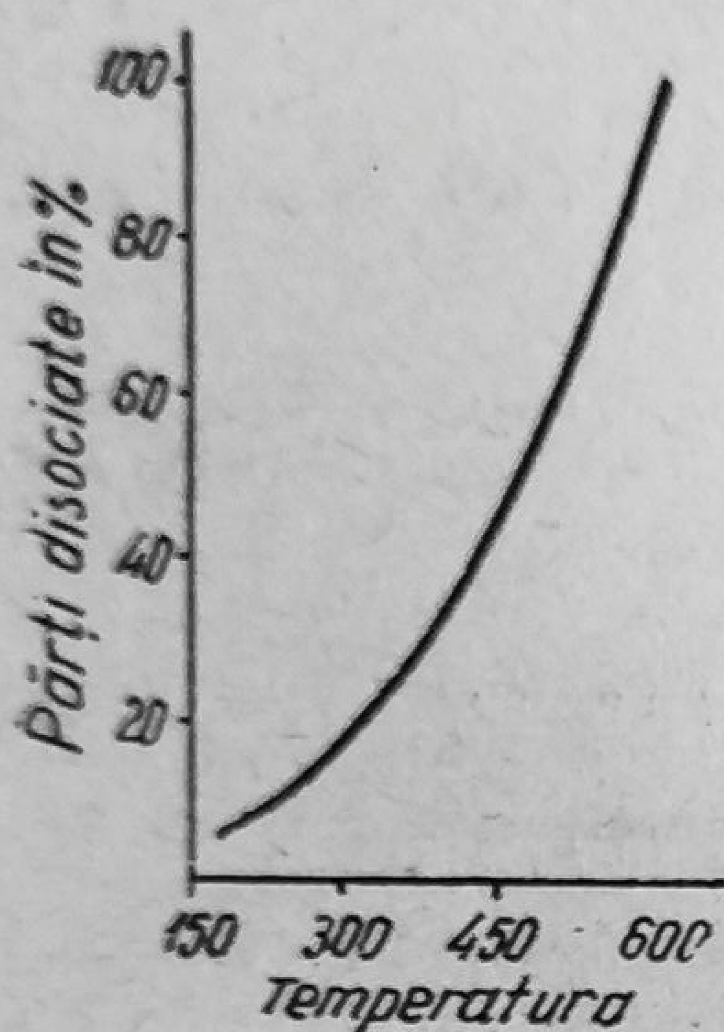


Fig. 182. — Echilibrul de disociere termică al bioxidului de azot.

15. Studiul structurii interioare a cristalului de $NaNO_2$ cu ajutorul razelor Röntgen a arătat că ionul NO_2^- are o formă triunghiulară cu parametri $d_{NO} = 1{,}14$ Å şi $\alpha = 132°$.

Sărurile acidului azotos se numesc *azotiţi* sau *nitriţi*. Ca şi anionul NO'_2 majoritatea lor sunt incolore, aproape toţi azotiţii se disolvă bine în apă ($AgNO_2$ mai greu decât ceilalţi) şi doar foarte puţini se topesc fără a se descompune. Dintre azotiţi, $NaNO_2$ şi KNO_2 se întrebuinţează în cantităţi importante în industria chimică (în special la prepararea coloranţilor organici). Ambele săruri se obţin de obiceiu din oxizii azotului, de exemplu după ecuaţia :

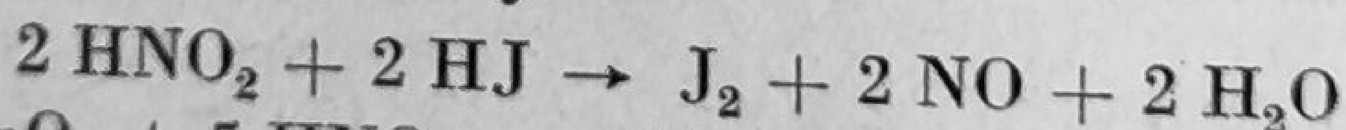


$$NO + NO_2 + 2\,NaOH = 2\,Na\,NO_2 + H_2O$$

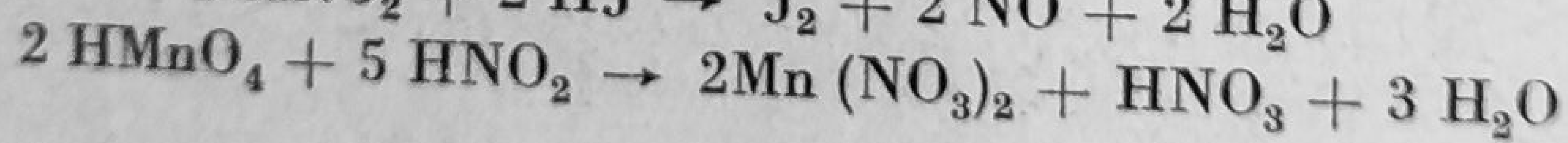
toate sărurile acidului azotos sunt foarte otrăvitoare.

Acidul azotos este cunoscut numai în soluţii apoase, în care el se descompune treptat cu formare de HNO_3 şi punere în libertate de oxid de azot. Proprietăţile acide ale HNO_2 se manifestă destul de slab şi întrec foarte puţin pe acele ale acidului acetic.

Mai caracteristice pentru acidul azotos îi sunt puternicele însuşiri *oxidante*, când el se reduce în majoritatea cazurilor până la NO. Pe de altă parte, prin acţiunea oxidanţilor puternici, acidul azotos poate fi oxidat până la acid azotic. Exemple tipice de reacţii oxi-reducătoare caracteristice pentru acidul azotos, sunt cele date mai jos :



$$2\,HNO_2 + 2\,HJ \rightarrow J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O$$



$$2\,HMnO_4 + 5\,HNO_2 \rightarrow 2Mn(NO_3)_2 + HNO_3 + 3\,H_2O$$

16. Pentru acidul azotos ($K = 5 \cdot 10^{-4}$) este probabilă prezenţa a două structuri, în stare să treacă dintr'una într'alta :



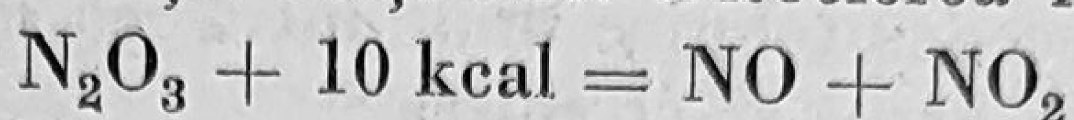
$$H - O - N = O$$



Nitriţii metalelor active (de exemplu $NaNO_2$) sunt constituiţi, pe cât se pare, după prima structură, iar nitriţii metalelor puţin active (de exemplu $AgNO_2$) după a doua. Produşii organici şi complecşi ai acidului azotos sunt cunoscuţi pentru ambele forme.

17. Combinații corespunzând însușirilor bazice pentru HNO_2 pot fi considerați produșii nitrozilului, de formulă generală NOX, în care X este un anion monovalent. Deși nitrozilii halogenați (X = F, Cl sau Br) sunt după toate însușirile lor foarte departe de sărurile tipice, totuși alte substanțe cunoscute, de acelaș fel ($NOClO_4$, $NOBF_4$, $(NO)_2[PtCl_6]$, etc.) se apropie mult mai mult de ele. Ca sare a nitrozilului ($NOHSO_4$) trebue citat și așa numitul acid nitrozilsulfuric, care se depune uneori sub formă de cristale incolore pe pereții camerelor de plumb din industria acidului sulfuric („cristale de camere"). Această substanță (temp. de topire 73°) se obține cel mai lesne prin acțiunea SO_2 asupra acidului azotic fumans, puternic răcit.

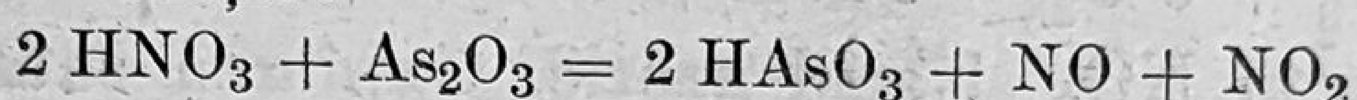
Anhidrida azotoasă, N_2O_3, corespunzătoare acidului azotos, este un lichid albastru și nestabil în condiții obișnuite. Disocierea lui N_2O_3 după ecuația:



$$N_2O_3 + 10 \text{ kcal} = NO + NO_2$$

începe să aibă loc la -2^0 și este probabil legată de influența catalitică a urmelor de apă.

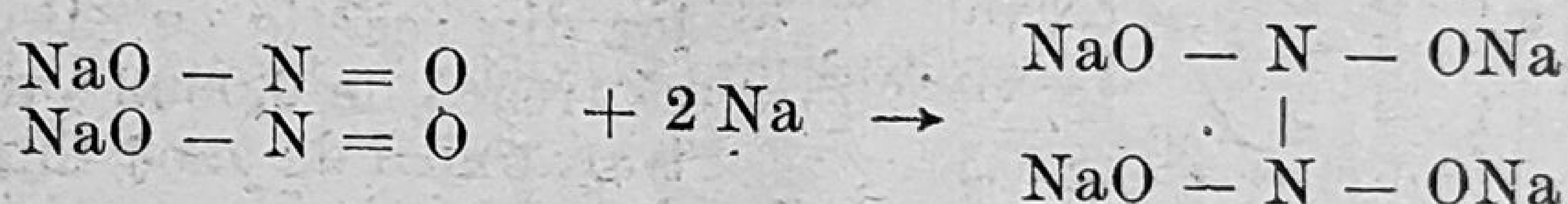
18. Anhidrida azotoasă (temp. de topire − 102°, temp. de fierbere + 4°) poate fi ușor obținută turnând HNO_3 50% în picături asupra lui As_2O_3 (sau pe amidon). NO și NO_2 formate după ecuația:



$$2\,HNO_3 + As_2O_3 = 2\,HAsO_3 + NO + NO_2$$

în cantități echivalente și trecute printr'un tub situat într'un amestec răcitor, se combină ușor, deoarece reacția de descompunere a N_2O_3 este reversibilă, iar echilibrul lui la temperaturi joase este practic complet deplasat spre stânga. Anhidrida azotoasă se mai formează (ca o pulbere albastră deschisă) prin acțiunea scânteilor electrice în aer lichid.

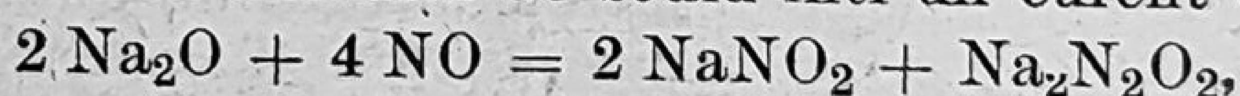
19. Sodiul metalic, disolvat în amoniac lichid, în reacție cu $NaNO_2$ dă naștere unei pulberi de un alb intens, cu compoziția $(Na_2NO_2)_x$, reacție care probabil are loc astfel:



$$\begin{matrix} NaO-N=O \\ NaO-N=O \end{matrix} \; + 2\,Na \rightarrow \begin{matrix} NaO-N-ONa \\ | \\ NaO-N-ONa \end{matrix}$$

Produsul rezultat e stabil numai în absența totală a apei și constitue o sare a acidului *hidroazotos* ($H_4N_2O_4$). Din punct de vedere teoretic, acesta reprezintă hidrazina, în care toți hidrogenii sunt înlocuiți cu grupe hidroxilice. In stare liberă nu a fost obținut. Chiar numai în prezența urmelor de apă (sau la încălzire peste 100°), $Na_4N_2O_4$ se descompune cu explozie.

20. Prin încălzirea oxidului de sodiu într'un curent de NO la 110°, după ecuația:



$$2\,Na_2O + 4\,NO = 2\,NaNO_2 + Na_2N_2O_2,$$

se formează laolaltă *sarea de sodiu a acidului hipoazotos* ($H_2N_2O_2$). Aceeași sare poate fi obținută și prin reducerea $NaNO_2$ cu ajutorul amalgamului de sodiu. Pentru separarea acidului hipoazotos ne putem servi de solubilitatea foarte mică a sării sale galbene de argint, pe care o tratăm apoi cu o soluție eterică de HCl.

Următoarea formulă structurală corespunde acidului hipoazotos:



$$H-O-N=N-O-H,$$

care este confirmată de rezultatele obținute prin determinarea greutății moleculare a acidului, iar pe de altă parte de imposibilitatea obținerii sale prin reacția HNO_2 cu hidroxilamina, după schema:



$$HONH_2 + ONOH = HONNOH + H_2O.$$

Acidul hipoazotos liber este o substanță cristalină albă, ușor solubilă în apă, alcool și eter. Prin păstrare în stare uscată cât și în soluție, acidul hipoazotos se descompune treptat în produsele sale de bază:



$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$$

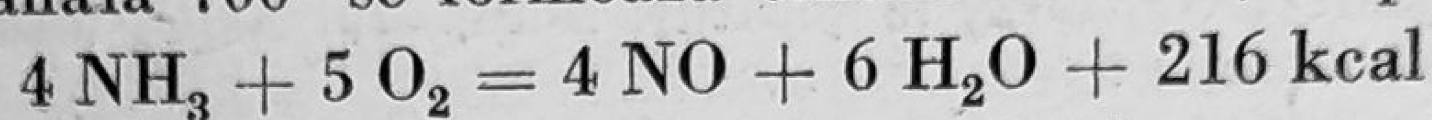
Deoarece această descompunere este practic ireversibilă, nu putem considera N_2O ca o anhidridă a acidului hipoazotos.

Insușirile acide ale $H_2N_2O_2$ se manifestă foarte slab ($K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$), iar cele oxidante îi lipsesc cu totul. Cu hidrogen născând se reduce greu până la hidrazină,

iar sub acţiunea oxigenului din aer, dă cu încetul un amestec de HNO_2 şi HNO_3 : de asemenea oxidanţi puternici (de exemplu $HMnO_4$) îl oxidează până la HNO_3. Majoritatea sărurilor de $H_2N_2O_2$ (*hipoazotiţi* sau *hiponitriţi*), sunt greu solubile în apă. Prin încălzire, atât acidul cât şi sărurile sale se descompun (uneori cu explozie). In speţă, Na_2O, $NaNO_2$, $NaNO_3$ şi N_2 sunt rezultatele descompunerii la 335° a lui $Na_2N_2O_2$.

Acidul azotic, produsul de bază al reacţiei NO_2 cu apa, este unul dintre produsele cele mai importante în tehnica combinaţiilor chimice. Cantităţi imense se consumă la prepararea îngrăşămintelor minerale, la fabricarea substanţelor explozive, a coloranţilor organici, a materiilor plastice, a lacurilor de celuloză şi într'o serie de alte industrii chimice. Pentru obţinerea acidului azotic se pot întrebuinţa trei procedee tehnice unde intră ca materie primă, respectiv : *a*) amoniacul sintetic, *b*) aerul şi *c*) silitra.

Esenţa primului procedeu consistă în oxidarea catalitică a amoniacului de către oxigenul din aer. După cum s'a văzut din lucrările lui Ostwald (1900), prin trecerea unui amestec de NH_3 cu exces de aer peste un catalizator de platină încălzit până la 700° se formează oxidul de azot, după ecuaţia :



$$4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O + 216\ \text{kcal}$$

care se trece apoi lesne în NO_2 şi acid azotic. Oxidarea catalitică a amoniacului constitue actualmente metoda de bază pentru obţinerea acidului azotic.

21. Schema instalaţiei industriale pentru desfăşurarea procesului lui Ostwald este arătată în fig. 183. Experienţa demonstrează că timpul de contact al gazelor din reacţie cu catalizatorul nu trebue să treacă de 0,0003 s deoarece, în caz contrar, oxizii de azot formaţi la început s'ar descompune în azot şi oxigen. De aceea catalizatorul, un aliaj de platină şi 5...10% rodiu (care dă un randament mai mare de NO decât platina pură), se prepară sub forma unei plase subţiri prin care se suflă amestecul iniţial de gaze. In practică se întrebuinţează un amestec de aer şi amoniac, care să nu conţină mai mult de 11% HN_3 la volum. Randamentul maxim în oxizi revine la 97% din cel teoretic.

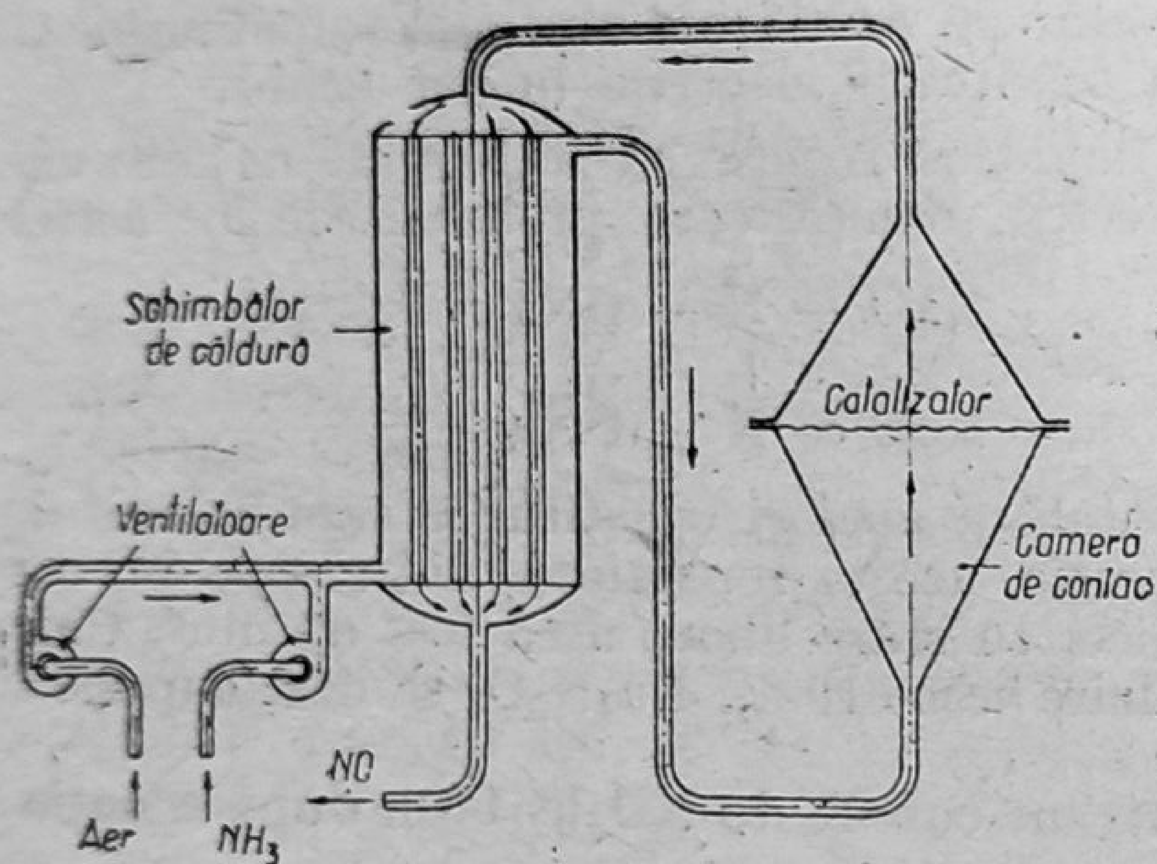


Fig. 183. — Schema instalaţiei industriale pentru oxidarea catalitică a amoniacului.

Al doilea procedeu (metoda aşa numită a arcului) pentru obţinerea acidului azotic direct din aer, a fost pus la punct de Birkeland şi Eyde în 1905. După cum se vede din fig. 180 starea mai mult sau mai puţin convenabilă a echilibrului sintezei NO din elemente se atinge abia la temperaturi foarte înalte. Pe de altă parte, în aceste condiţii echilibrul se şi stabileşte, practic, instantaneu. Din această cauză, problema realizării tehnice a sintezei NO se punea în modul acesta : era necesar să se găsească un procedeu de încălzire a aerului până la o temperatură cât mai înaltă posibil şi apoi amestecul gazos format să fie răcit foarte repede, sub 1200°, pentru a nu se permite oxidului de azot să se descompună invers în azot şi oxigen.

Pentru rezolvarea acestei probleme, Birkeland şi Eyde au folosit flacăra arcului electric, care dă o temperatură de aprox. 4500°. Dacă un asemenea arc se plasează între polii unui puternic electromagnet, flacăra arcului se în-

tinde, formând un disc de foc. Trecând prin acesta un curent rapid de aer, acesta se încălzește foarte puternic în clipa contactului cu flacăra, răcindu-se apoi imediat sub 1200⁰. In timpul răcirii ulterioare a amestecului gazos, NO se combină cu oxigenul, dând NO_2 din care se poate obține apoi acidul azotic.

22. Schema construcției cuptorului lui Birkeland și Eyde este arătată în fig. 184. Literele din schemă indică următoarele părți ale instalației : *A* = căptușeala interioară a cuptorului, *B* = electromagnet, *C* = electrozi, *E* = admisia aerului, *D* = evacuarea gazelor.

23. Deși în desfășurarea tehnică a procedeului cu arc electric conținutul de NO în amestecul gazos alcătuește abia cca 2% din volum, totuși acest lucru nu are prea mare importanță, din cauza materiei prime gratuite : aerul. Un neajuns mai important în metoda arcului îl prezintă marele consum de energie electrică. Din acest motiv, acest procedeu este utilizat în special în regiuni bogate în căderi de apă, râuri de munte și alte izvoare de energie ieftină.

In timpul de față se întrebuințează în metoda arcului electric aerul îmbogățit în prealabil cu oxigen. Productivitatea metodei se datorește exclusiv acestui fapt. Gazele formate se trec direct prin așa numita silitră norvegiană $Ca(NO_3)_2$, care este apoi utilizată ca îngrășământ de natură minerală de valoare.

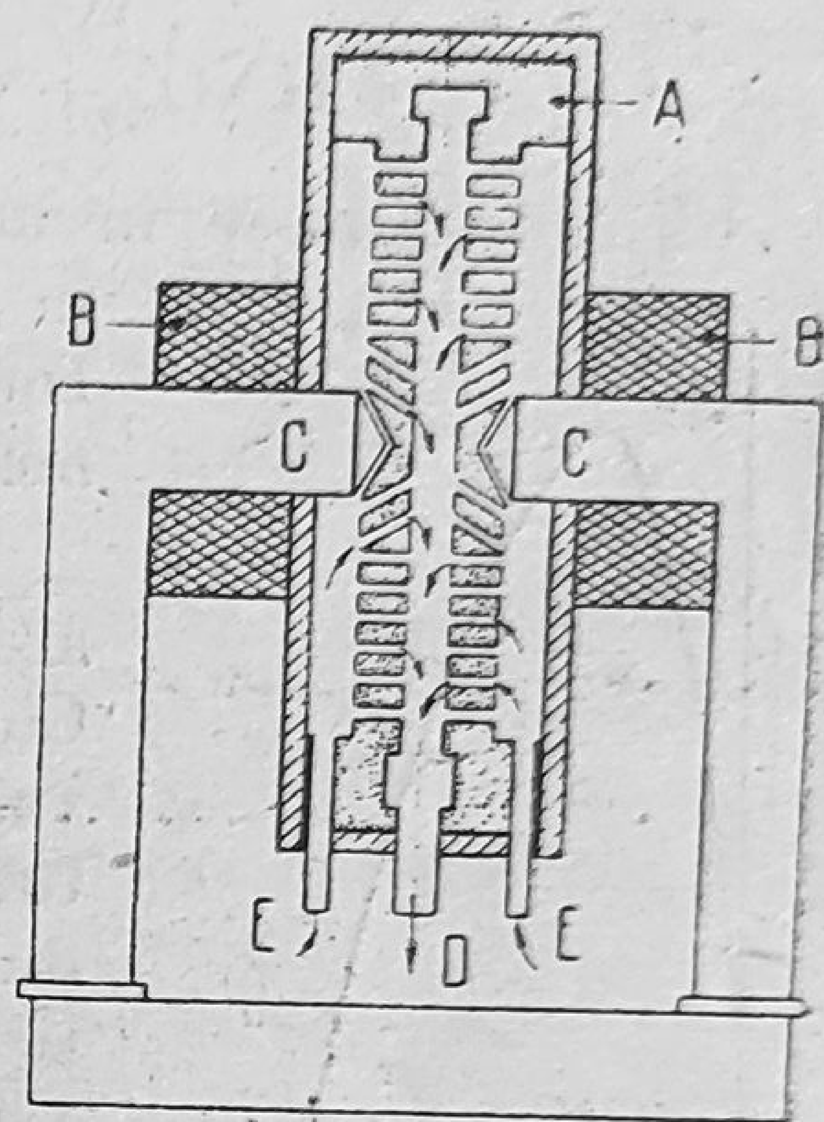
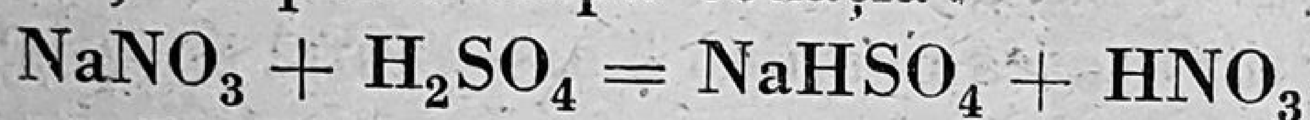


Fig. 184. — Schema cuptorului lui Birkeland și Eyde.

In sfârșit, al treilea procedeu tehnic pentru fabricarea acidului azotic din salpetru, singurul întrebuințat mai înainte, nu mai are astăzi (la fel ca și procedeul prin arc) decât o importanță secundară. La baza lui se găsește reacția dintre acidul sulfuric și salpetru după ecuația :



$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

24. După cum se vede din această ecuație, la obținerea acidului azotic se utilizează în reacție numai un singur hidrogen din H_2SO_4. Aceasta se datorează faptului că la temperaturi înalte, necesare introducerii în reacție a celui de al doilea hidrogen, HNO_3 abia format,

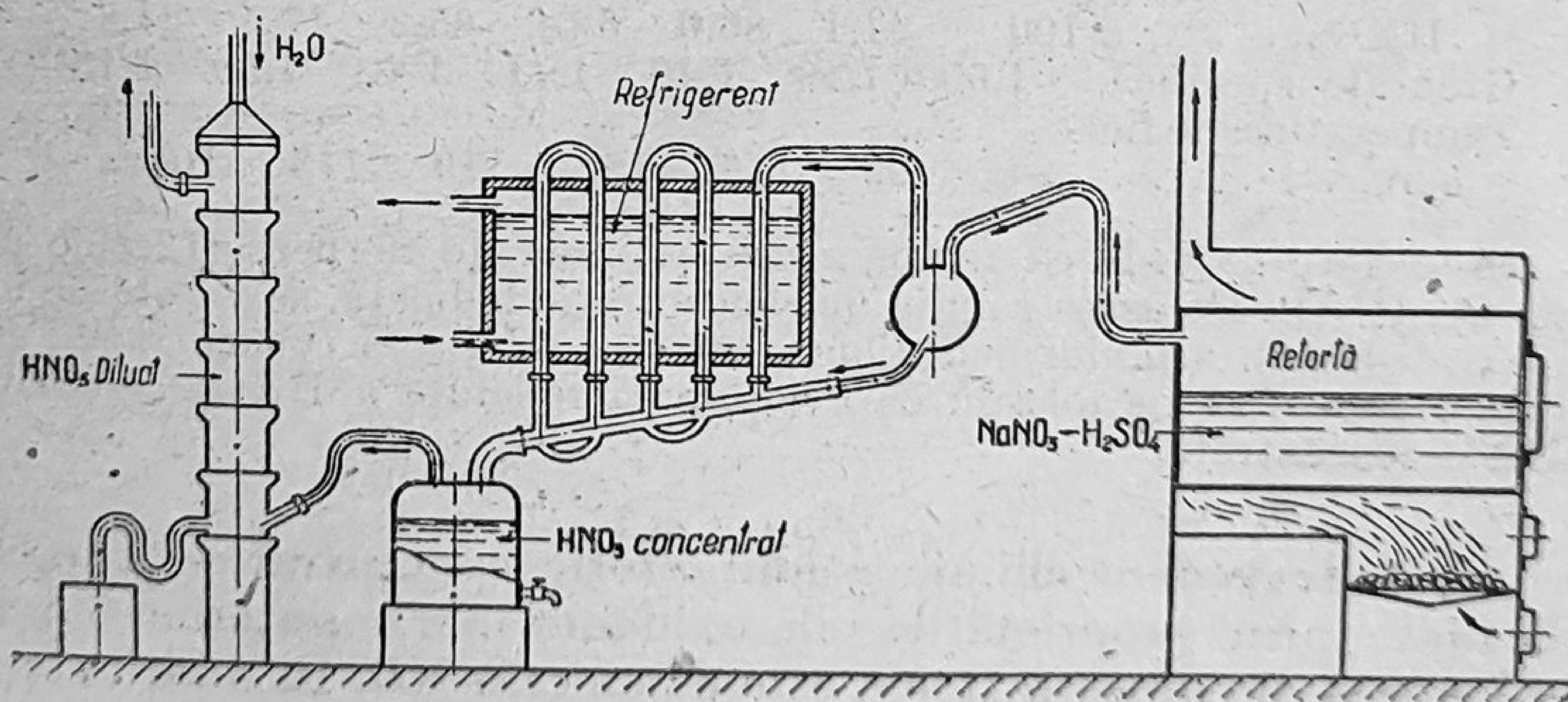


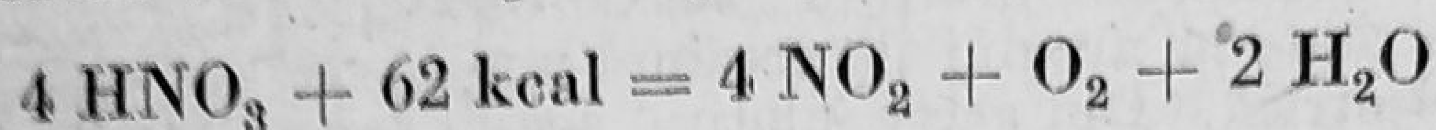
Fig. 185. — Schema fabricării acidului azotic din salpetru.

se descompune în mare parte, iar aparatajul folosit se uzează foarte repede. In afară de aceasta, se obține în locul bisulfatului, ușor fuzibil, Na_2SO_4 greu fuzibil și care nu poate fi îndepărtat decât cu greutate din mediul reacționant.

25. Schema instalației industriale pentru obținerea acidului azotic din salpetru poate fi văzută în fig. 185.

Intr'o formă mai simplă, procesul obținerii HNO_3 se conduce cam la temperatura de 160°, ceea ce are ca rezultat descompunerea parțială a acidului format. Un randament mult mai bun se obține la presiune scăzută. Dat fiind că în aceste condiții temperatura de descompunere este mult coborîtă, descompunerea acidului azotic aproape că nici nu are loc și el se obține concentrat și pur. In afară de aceasta, se mărește mult și vitesa procesului de descompunere a azotatului de Na (ca urmare a îndepărtării rapide a HNO_3 din sfera reacției).

In stare pură acidul azotic este un lichid incolor (îngălbenindu-se repede prin păstrare), cu densitatea 1,50 și care se solidifică la -42^0, fierbând la $+84^0$. La fierbere se descompune parțial, după ecuația :



$$4\,HNO_3 + 62\text{ kcal} = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O$$

Disolvându-se în acid care distilă, bioxidul de azot îl colorează pe acesta în galben sau roșu (în raport cu cantitatea de NO_2). Deoarece NO_2 se elimină apoi treptat din soluție, un asemenea acid azotic se numește „ fumans ”.

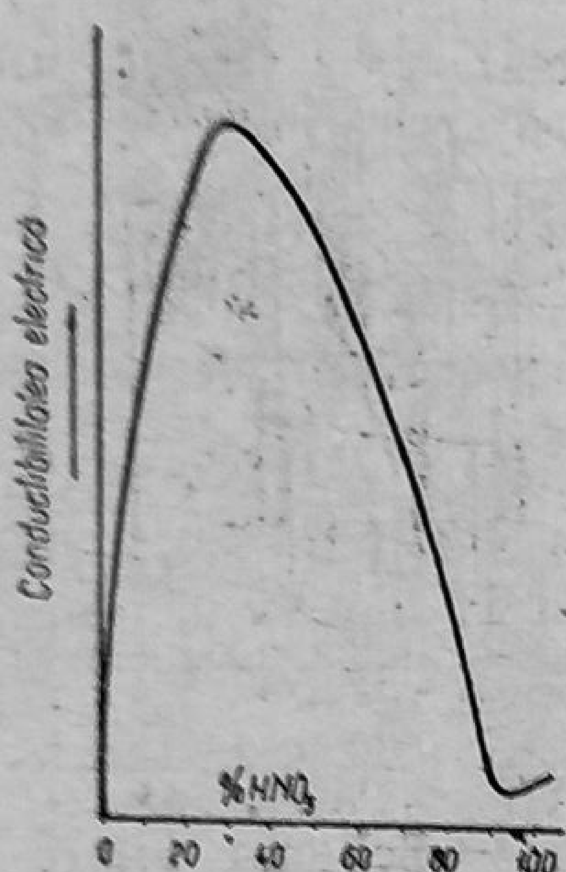


Fig. 186. — Conductibilitatea electrică a soluțiilor de acid azotic.

Descompunerea HNO_3pur, după reacția de mai sus, are loc încet la lumină, chiar la temperaturi obișnuite. Cu apa, HNO_3 se amestecă în orice proporții, iar disolvarea lui este însoțită de degajarea unei cantități destul de mari de căldură (până la 8 kcal/mol-gram). Acidul azotic concentrat, întrebuințat de obiceiu în practică, conține cam $65^0/_0$ HNO_3 și are greutatea specifică 1,40. Conductibilitatea electrică a soluțiilor apoase ale acidului azotic este arătată în fig. 186 și, după cum se vede, conductibilitatea maximă o are soluția de $30^0/_0$.

26. Dăm mai jos datele care arată dependența greutății specifice și a temperaturii de fierbere a soluțiilor apoase, de conținutul lor procentual în HNO_3.

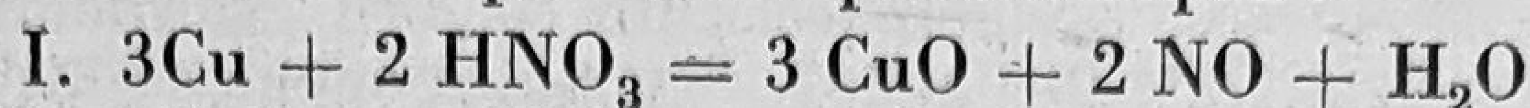
% HNO_3	100	94,1	86,0	68,4	65,3	47,5	24,8
Greutate specifică	1,50	1,49	1,46	1,41	1,40	1,30	1,15
Temperatura de fierbere	84	99	115	122	119	113	104

Din aceste date se vede că temperatura maximă de fierbere (122°) o are soluția conținând 68,4% HNO_3. De aceea soluția de concentrație indicată, se va obține în cele din urmă atât prin distilarea acidului mai diluat, cât și a celui mai concentrat. Pentru obținerea acestuia e comod să ne folosim de evaporarea repetată a HNO_3 obișnuit de 65% de acid sulfuric concentrat.

Din punct de vedere chimic acidul azotic concentrat se caracterizează înainte de toate prin proprietățile sale oxidante foarte puternice. Astfel, produsul final de bază al reducerii HNO_3 este de obiceiu NO. In soluții concentrate, împreună cu oxidul se elimină parțial și bioxidul de azot.

Toate metalele mai des întâlnite în practică, cu excepția Au și Pt, sunt trecute de către acidul azotic concentrat în oxizii respectivi. Dacă aceștia sunt solubili în HNO_3 se formează săruri azotice. După această schemă, acidul azotic disolvă de asemenea și Cu, Hg și Ag, aflătoare în seria lui Volta la dreapta

hidrogenului. Din cele expuse mai sus rezultă că reacția lor cu HNO_3 are loc în fond în două stadii. Ca exemplu avem pentru cupru:



$$\text{I. } 3Cu + 2\,HNO_3 = 3\,CuO + 2\,NO + H_2O$$



$$\text{II. } 3CuO + 6\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$

Unele metale (de exemplu Fe) reacționând foarte violent cu acidul azotic diluat, nu reacționează practic cu acidul concentrat, în special cu acidul „fumans". Acest fenomen este probabil datorit faptului că la suprafața lor se formează un strat foarte subțire, dar compact, de oxid insolubil în acid concentrat care apără mai departe de coroziune. O asemenea „pasivitate" a metalului este deosebit de importantă în practică, deoarece în cazul Fe permite să se transporte HNO_3 concentrat (cu un adaus de 10% H_2SO_4) în cisterne de fier.

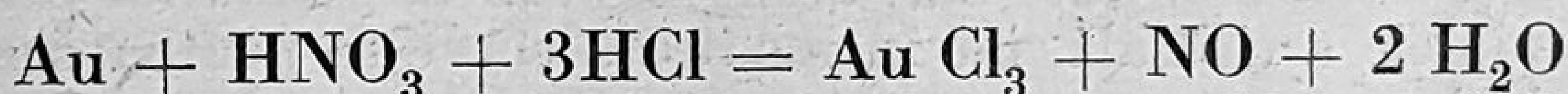
Acidul azotic concentrat reacționează asupra a numeroși metaloizi cât și compuși de ai lor tot atât de energic ca și asupra metalelor. Astfel, sulful este oxidat (prin fierbere) până la H_2SO_4, carbonul până la CO_2, etc. Multe substanțe organice (în particular țesuturile vegetale și animale) se descompun prin acțiunea acidului azotic, iar unele se și aprind în contact cu HNO_3 foarte concentrat (în special cu acidul HNO_3 „fumans").

Acidul azotic se deosebește de acidul azotos prin comportarea sa față de HJ. Pe când acidul azotos oxidează imediat acidul iodhidric până la iod liber, acidul azotic diluat nu reacționează cu HJ. Dimpotrivă HNO_3 concentrat oxidează nu numai HJ, dar chiar HCl, însă în ultimul caz reacția este reversibilă:



$$HNO_3 + 3\,HCl \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O$$

Amestecul din 1 vol. HNO_3 concentrat și 3 vol. de HCl concentrat este cunoscut sub numele comun de „*apă regală*" și acționează mult mai energic decât HNO_3 și HCl luate separat. Astfel chiar Au și Pt se disolvă ușor în apă regală, cu formarea clorurilor respective, după reacțiile:



$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2\,H_2O$$



$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

Ceea ce acționează la început în apa regală este clorul născând, iar pe de altă parte clorura sa de nitrozil, ușor cedată.

27. Produsul inițial principal al reducerii HNO_3 concentrat este probabil *acidul azotos*. Dacă procesul este condus în soluții nu prea concentrate, dintre gazele formate prin descompunerea sa, numai NO se separă, deoarece NO_2 în reacția cu apa dă HNO_3 și NO. Astfel, în aceste condiții, singurul produs volatil se dovedește a fi NO. Pe măsură ce crește concentrația, reversibilitatea reacției de mai jos începe să devină mai intensă:



$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO + 33\ kcal$$

Deși echilibrul ei este puternic deplasat spre dreapta în condiții obișnuite, totuși în soluții concentrate se degajă împreună cu NO și cantități însemnate de NO_2.

28. Reacțiile de oxidare făcute cu ajutorul HNO_3 apar ca procese tipice de autocataliză, în care rolul de catalizator îl joacă bioxidul de azot format prin reducere parțială. Din această cauză, acidul azotic încetează cu totul să acționeze, de exemplu, asupra cuprului dacă i se adaugă o substanță oarecare capabilă să lege chimic NO_2 (de exemplu uree). Pe de altă parte, acțiunea oxidantă a acidului azotic „fumans", mult mai puternică în comparație cu aceea a acidului obișnuit, se explică tocmai prin prezența lui NO_2 în primul dintre ei. Deoarece prin scoaterea acidului azotos liber din sărurile sale el se descompune cu formare de NO și NO_2, ne putem folosi de un mic cristal de nitrit oarecare pentru a introduce inițial în acidul azotic catalizatorul său de oxidare.

29. Caracterul produselor rezultând din reducerea HNO_3 depinde mult de o serie întreagă de factori: concentrația acidului, natura reducătorului, temperatura, etc. Felul în care influențează concentrația acidului (celelalte condiții rămânând neschimbate), se vede, de exemplu, din cele arătate în fig. 187. S'ar putea spune că nicio altă problemă a chimiei anorganice nu a fost studiată atât de mult ca acțiunea oxidantă a acidului azotic și totuși chestiunea aceasta este departe de a fi lămurită pe deplin.

Fig. 187. — Produsele reducerii acidului azotic cu fierul.

30. După cum s'a văzut, unul dintre consumatorii cei mai importanți ai acidului azotic este industria explozivilor. Cantități imense de explozivi sunt folosite în lucrări diverse în munți (stânci), în construcții, iar în timp de războiu întrebuințarea lor crește deosebit de mult.

Majoritatea substanțelor explozive se prepară prin reacția unor combinații organice cu acidul azotic în condiții determinate. De exemplu, pornind dela celuloză (de obiceiu se ia bumbac), se obține piroxilina, după schema:

$$\underset{\text{celuloză}}{C_6H_{10}O_5} + 3HNO_3 = \underset{\text{piroxilină}}{C_6H_7O_2(ONO_2)_3} + 3H_2O$$

Fragilitatea legăturii azotului cu oxigenul, cât și apropierea sa de atomii de carbon și hidrogen, condiționează nestabilitatea moleculei de piroxilină. Ca urmare a acestui fapt și prin anumite acțiuni exterioare, piroxilina se descompune ușor, după ecuația:

$$2\,C_6H_7O_2(ONO_2)_3 = 3\,N_2 + 9\,CO + 3\,CO_2 + 7\,H_2O$$

Deoarece descompunerea piroxilinei este însoțită de o mare degajare de căldură, apa, la fel cu ceilalți produși ai descompunerii, se elimină în stare gazoasă. Formarea bruscă a unui volum imens de substanțe gazoase dintr'o cantitate mică de piroxilină solidă, produce efectul pe care-l numim explozie. In speță fiecare kg de piroxilină execută prin explozie un travaliu egal cu 470 000 de kgm.

31. Produsele reacției celulozei cu acidul azotic, conținând în moleculă unul sau doi radicali, $-\,ONO_2\,-$ servesc drept materie primă pentru prepararea *celuloidului* și a *colodiului*. Celuloidul se obține prin tratarea reacției de mai sus a produselor cu camfor, iar colodiul prin disolvarea lor într'un amestec de alcool și eter. Celuloidul fiind una dintre așa numitele materii plastice, el se întrebuințează la prepararea peliculelor cinematografice, fotografice și a diferite obiecte mărunte. Colodiul este materia primă pentru fabricarea unui gen de mătase artificială, iar în medicină servește pentru consolidarea pansamentelor, acoperirea rănilor, etc.

Asemenea funcției oxidante și funcția acidă se manifestă la acidul azotic foarte puternic. Deoarece prin diluarea succesivă a soluției, prima funcție slăbește repede, iar a doua se intensifică, reacția dintre multe metale cu HNO_3 diluat are loc după tipul general, adică cu punerea în libertate a hidrogennlui, care nu se elimină totuși singur, ci se cheltuiește la reducerea excesului de HNO_3 până la compuși ai azotului de valență inferioară, chiar și până la NH_3.

Ca acid monobazic *foarte puternic* HNO_3 formează săruri deplin stabile în condiții obișnuite, care cristalizează bine. Asemenea însă ca și ionul de NO'_3, majoritatea nitraților sunt incolori. Aproape toate sărurile azotice se disolvă bine în apă.

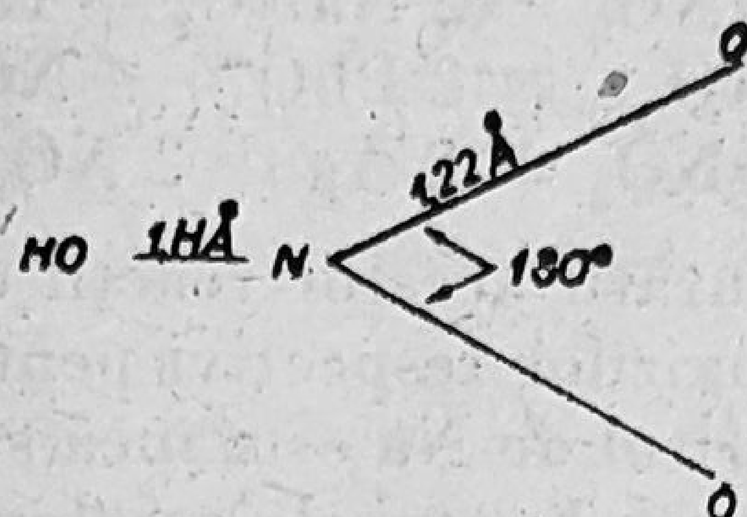
32. Constituția acidului azotic poate fi exprimată prin următoarele formule structurale:

obișnuită: $H-O-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$

complexă: $H\left[\begin{matrix} & O & \\ & N & \\ O & & O\end{matrix}\right]$

Atât HNO_3 cât și compușilor săi organici, le corespunde prima formulă, iar soluțiilor diluate de HNO_3 și sărurilor sale a doua (conținând ionul NO_3^-).

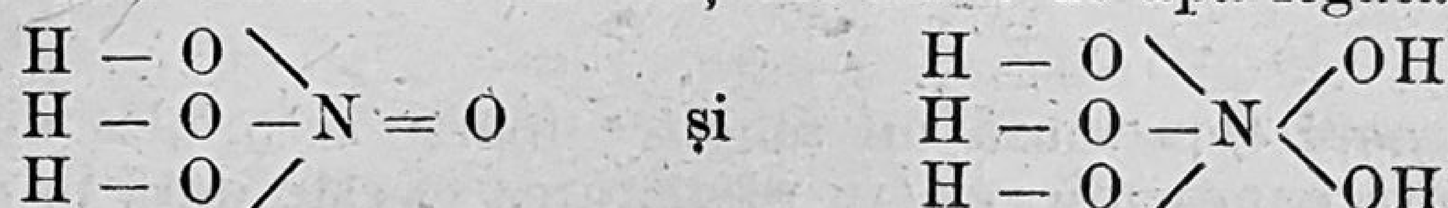
Rezultatele studiului asupra structurii spațiale a moleculei de HNO_3 corespunde schemei indicate. Dacă facem abstracție de proton (a cărui dispoziție în spațiu nu a putut fi stabilită) atunci molecula este plană:



Ionul NO_3^- (în cristale de $NaNO_3$) are structura unui triunghiu echilateral plan, cu azotul în centru și cu distanțele $d_{NO} = 1{,}21$ Å.

33. In soluții concentrate de acid azotic (începând aproximativ dela $2M$), se poate stabili direct, cu ajutorul metodelor optice, existența moleculelor sale nedisociate. In aceste condiții se poate evalua constanta disocierii HNO_3, obținându-se astfel valoarea: $K = 21$.

34. Forme de acid azotic cu un conținut mare de apă legată chimic, precum:



$$(H-O)_3 \equiv N = O \quad \text{și} \quad (H-O)_3 \equiv N(OH)_2$$

nu se cunosc în stare liberă. Sărurile de sodiu derivate din ele (Na_2HNO_4, Na_3NO_4, $Na_3H_2NO_5$) se prepară prin topire de $NaNO_3$ cu Na_2O sau $NaOH$. Cu toate acestea au fost separați sub formă de cristale, perclorații corespunzători, de compoziție $[ON(OH)_2]ClO_4$, și $[N(OH)_3]\ (ClO_4)_2$. Aceste săruri sunt deosebit de interesante prin faptul că în ele acidul azotic sau, mai exact, hidratul mai mult sau mai puțin bogat în apă, joacă rolul de bază. Ultima sare se formează (împreună cu $NOClO_4$) în reacția directă dintre N_2O_4 și $HClO_4$, care merge după ecuația:



$$N_2O_4 + 3\,HClO_4 = NOClO_4 + [N(OH)_3]\,(ClO_4)_2$$

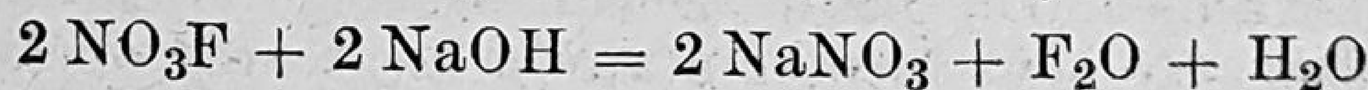
Este cunoscut de asemenea și bisulfatul $[N(OH)_3]\,(HSO_4)_2$ care se obține prin reacția SO_3 asupra acidului azotic concentrat. Ca produși corespunzători funcției bazice a formei obișnuite de HNO_3 pot fi considerați nitramida (NO_2NH_2), nitriții halogenilor (NO_2Hal, unde Hal = F sau Cl) și percloratul analog acestora (NO_2ClO_4).

35. Prin reacția HNO_3 anhidru cu fluorul, la 20°, se poate obține de asemenea și un produs de substituire a hidrogenului acidului azotic cu fluorul și anume fluornitratul. Reacția sa de formare decurge astfel:



$$F_2 + HNO_3 = HF + NO_3F$$

Fluornitratul este un gaz incolor cu miros sufocant, caracteristic, lichefiindu-se la −46° și solidificându-se la −175°. La păstrare el se descompune destul de repede, iar în contact cu unele substanțe organice (alcool, eter, etc.), provoacă o explozie. In apă, fluornitratul se disolvă destul de bine, descompunându-se relativ încet. Reacția sa cu o soluție diluată de $NaOH$ are loc probabil după ecuația:

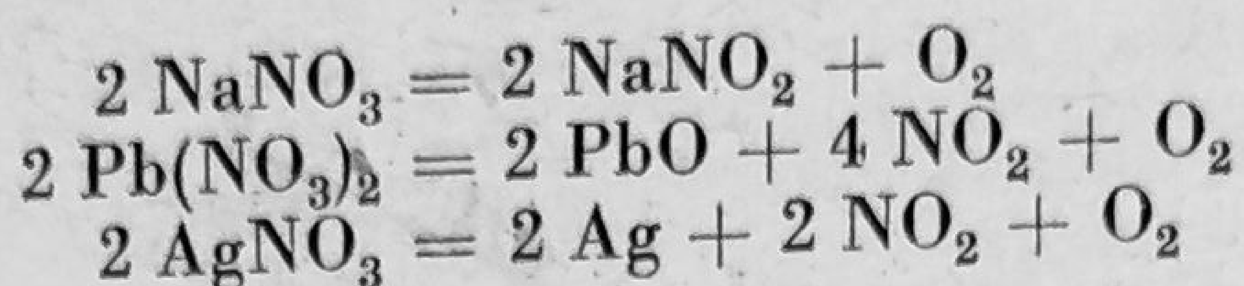


$$2\,NO_3F + 2\,NaOH = 2\,NaNO_3 + F_2O + H_2O$$

Reacția cu o soluție concentrată de $NaOH$ este însoțită de punerea în libertate a oxigenului. Cu acidul acetic, cu permanganatul ca și cu majoritatea metalelor, NO_3F nu reacționează, cu $SbCl_5$ și $TiCl_3$ dă produse de adiție, galbene și solide. Sub formă de compuși dubli cu piridina au fost separate substanțe analoage fluornitratului cu toți ceilalți halogeni. (Ușakov și Cistov, 1936).

Nitrații încălziți peste temperatura lor de topire (uneori chiar numai la atingerea ei) se descompun, iar caracterul descompunerii depinde de natura cationului. Sărurile metalelor mai active (așezate în seria lui Volta, la stânga

Mg) trec în nitriţii corespunzători cu pierderea oxigenului, iar sărurile celor mai puţin active (Mg-Cu) se descompun cu formare de oxizi, iar cele şi mai puţin active (la dreapta Cu) se descompun cu punerea în libertate a metalului. Drept exemplu pot servi reacţiile de mai jos, de descompunere termică a nitraţilor :



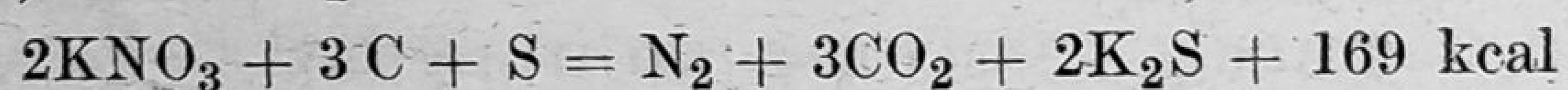
$$2\,NaNO_3 = 2\,NaNO_2 + O_2$$
$$2\,Pb(NO_3)_2 = 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$$
$$2\,AgNO_3 = 2\,Ag + 2\,NO_2 + O_2$$

Caracterul inegal al desfăşurării acestor reacţii este condiţionat de stabilitatea diferită a nitraţilor şi a oxizilor respectivi pentru temperaturile de descompunere : în aceste condiţii nitritul de Na este încă stabil, cel de Pb deja nestabil, dar totuşi mai stabil decât oxidul ; ambele combinaţii ale Ag sunt nestabile şi din acest motiv se separă metalul liber.

Din cauza uşurinţei cu care sărurile acidului azotic cedează oxigenul la temperaturi înalte, amestecul lor cu substanţe inflamabile arde extrem de repede. Pe aceasta se bazează întrebuinţarea nitraţilor în pirotehnie şi la prepararea pulberii negre de vânat.

36. *Pulberea neagră* reprezintă un amestec foarte scrupulos dozat de KNO_3, sulf şi cărbune. Prima reţetă cunoscută pentru prepararea ei este dată într'o carte scrisă prin anul 1250 şi intitulată „Cartea focului" de Maxim Grecul. Această reţetă sună astfel : „Ia o livră de sulf viu, 2 livre de cărbune de tei sau de salcie, 6 livre de silitră. Fărâmă foarte mărunt aceste trei substanţe pe o placă de marmoră şi amestecă-le".

Aşa numita pulbere „normală" 68% KNO_3, 15% S şi 17% C corespunde aproximativ compoziţiei $2\,KNO_3 + 3\,C + S$, dar în general cantităţile respective din fiecare component variază cu diversele calităţi de pulbere. Reacţia de ardere a pulberii negre are loc după ecuaţia totală aproximativă :



$$2KNO_3 + 3\,C + S = N_2 + 3CO_2 + 2K_2S + 169 \text{ kcal}$$

deşi se formează parţial şi CO, K_2CO_3, K_2SO_4 şiK_2S_2. Din cauza prezenţei de substanţe solide în produsele de ardere, explozia pulberii negre este însoţită de fum. Din contră, piroxilina nu dă naştere la produse de ardere solide şi de aceea pulberea de puşcă preparată pe bază de piroxilină arde fără fum („pulbere fără fum").

37. După caracterul acţiunii lor, toate substanţele explozive se împart în : iniţiatoare, brizante şi de lansare. Primele, (detonatorii de tipul azidei de Pb), se caracterizează prin viteza mai mare de descompunere şi care poate fi provocată prin acţiuni pur mecanice : lovire, ciocnire, etc. Substanţele explozive iniţiatoare sunt întrebuinţate la încărcarea capselor pentru cartuşe de gloanţe, obuze, mine, etc.

Substanţele explozive brizante (sau de fărâmiţare) se caracterizează printr o vitesă ceva mai mică de descompunere, care este totuşi foarte mare. De exemplu, vitesa de răspândire a undelor exploziei piroxilinei este de 6300 m/s. In această descompunere aproape instantanee, aerul opune o rezistenţă imensă creşterii brusce a volumului sistemului, creştere care însoţeşte explozia. De aceea această explozie şi fărâmiţează cele din jur. Substanţele explozive brizante sunt întrebuinţate la încărcarea obuzelor, minelor militare, bombelor de avion, etc., cât şi în diferite lucrări de minare de exploatare. De obiceiu acestea se explodează din cauza detonaţiei, adică din cauza exploziei unei mici cantităţi de substanţă iniţiatoare oarecare, ce are loc în imediată apropiere.

Substanţele explozive de lansare explodează numai din cauza detonării şi se caracterizează printr'un tempo relativ mai lung de descompunere. Astfel, vitesa de propagare a undelor exploziei de pulbere neagră este 300...400 m/s. Asemenea substanţe sunt întrebuinţate de aceea ca pulberi pentru încărcarea cartuşelor de gloanţe şi de obuze. Ca urmare a vitesei relativ mici de descompunere a substanţei explozive de lansare, glonţul sau obuzul au timp să părăsească ţeava şi să deschidă calea gazelor produse. Din contră, dacă s'ar încărca cartuşul cu piroxilină pură, ţeava ar plesni chiar în momentul exploziei. Din acest

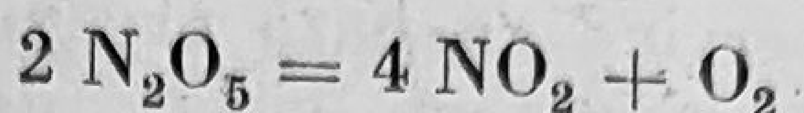
motiv, prepararea pulberelor fără fum, pe bază de piroxilină, se reduce de fapt la diminuarea vitesei sale de descompunere pe baza adăugirii de substanțe care nu au caracter exploziv.

Anhidrida ce corespunde acidului azotic, N_2O_5, poate fi obținută prin reacția NO_2 cu ozonul după ecuația :



$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

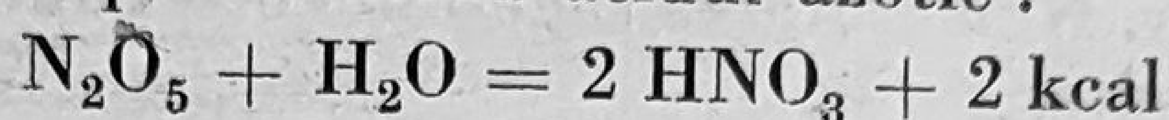
Anhidrida azotică este formată din cristale incolore, delicvescente. Acestea sunt foarte volatile, o tensiune a vaporilor de 760 mm se atinge deja dela + 32°, vaporizarea fiind însoțită de o descompunere parțială a anhidridei azotice, conform schemei :



$$2\,N_2O_5 = 4\,NO_2 + O_2$$

O asemenea descompunere are loc și sub acțiunea luminii. In general N_2O_5 este o substanță puțin stabilă și explodează uneori chiar și ținută la păstrare.

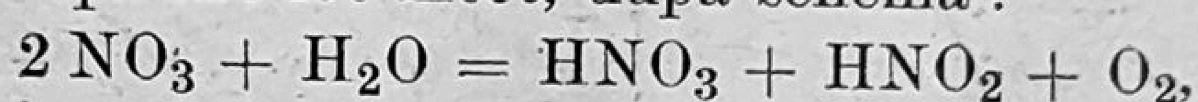
Fiind un oxidant puternic, anhidrida azotică reacționează violent cu multe substanțe organice. Cu apa formează acidul azotic :



$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3 + 2\text{ kcal}$$

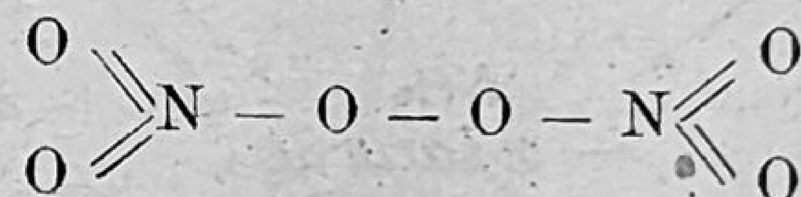
38. Prin acțiunea lui N_2O_5 asupra apei oxigenate 100%, se formează o substanță foarte explozibilă, cu miros caracteristic de clorură de var. Acestei combinații încă puțin studiate i se atribue formula *acidului perazotic* HNO_4, dar sărurile acestuia nu au fost încă obținute.

39. Prin evaporarea amestecului de NO_2 cu un exces de ozon se obține o substanță albă foarte nestabilă, corespunzând în compoziție formulei simple NO_3. Deoarece reacția acestui *peroxid de azot* cu apa are loc încet, după schema :

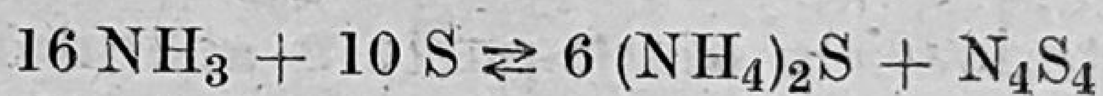


$$2\,NO_3 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + O_2,$$

substanței amintite îi va corespunde următoarea formulă de structură :

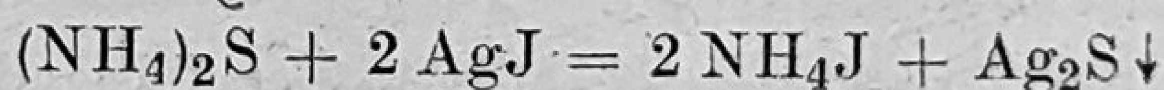


40. In opoziție cu varietatea oxizilor de azot, numai două combinații ale acestui element cu *sulful* sunt mai mult sau mai puțin studiate și anume : N_4S_4 și N_2S_5. Prima, numită de obiceiu *azotură de sulf*, se formează prin reacția reversibilă a sulfului cu amoniacul lichid :



$$16\,NH_3 + 10\,S \rightleftarrows 6\,(NH_4)_2S + N_4S_4$$

Echilibrul poate fi practic total deplasat spre dreapta prin adăugare de AgJ care leagă ionii de S^{2-} după reacția :



$$(NH_4)_2S + 2\,AgJ = 2\,NH_4J + Ag_2S\downarrow$$

Azotura de sulf se elimină din filtrat prin evaporarea lui. Compusul azotului, analog prin constituție cu N_4S_4, este cunoscut și pentru seleniu, pe când azotura telurului corespunde formulei N_4Te_3.

Azotura de sulf se disolvă în unii solvenți organici, de exemplu în sulfură de carbon. In soluția acestuia din urmă, el se separă în cristale galbene, frumoase, cu temperatura de topire 179°. In apă, azotura de sulf este insolubilă, dar se descompune treptat cu formare de amoniac și acizi oxigenați ai sulfului. Prin încălzire la temperaturi superioare celei de topire (și prin lovire), azotura de sulf se descompune cu explozie, după reacția :



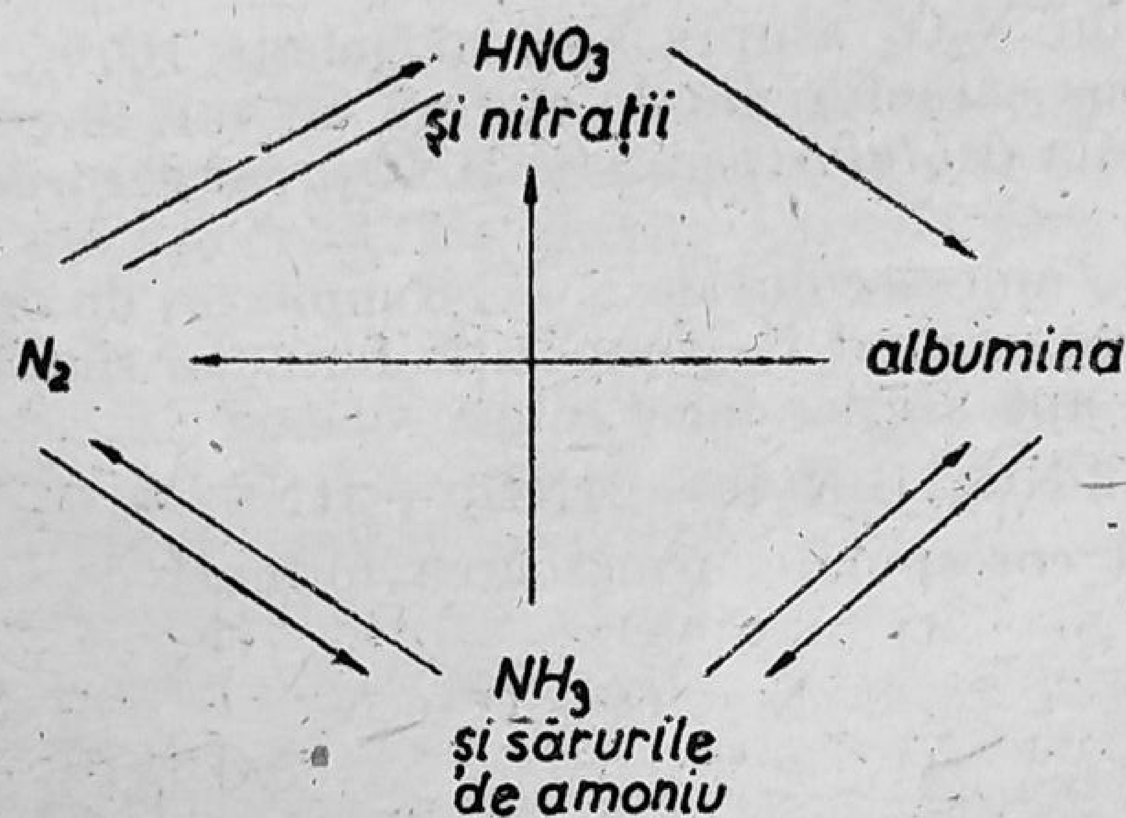
$$N_4S_4 = 2\,N_2 + 4\,S + 128\text{ kcal}$$

La N_4S_4 se manifestă destul de puternic tendința pentru reacții de adiție. Astfel sunt bine cunoscute substanțele cristaline, de compoziție $N_4S_4 \cdot 2Cl_2$, $N_4S_4 \cdot 2Br_2$, $N_4S_4 \cdot 3Br_2$, $N_4S_4 \cdot 2NH_3$. Cu ultima pot fi obținute în amoniac lichid sărurile unor metale. Prin acțiunea asupra azoturei de sulf a S_2Cl_2 se formează o combinație cu constituția N_3S_4Cl, în care radicalul $[N_3S_4]$ joacă rolul de cation monovalent, analog amoniului. In afară de clorură se mai cunoaște și o altă serie de săruri.

41. Prin încălzirea soluțiilor de N_4S_4 în solvenți, care nu reacționează chimic cu el, are loc descompunerea azoturei de sulf cu formare de *sulfură de azot*, N_2S_5. Această combinație este un lichid roșu ca sângele, care prin răcire se solidifică în cristale cenușii-violet (temperatura de topire + 11°), amintind prin aspect și miros iodul. In stare liberă, N_2S_5 este nestabil și se descompune dela sine cu încetul. Din contră, în soluție cu solvenți organici și în absența luminii este complet stabilă. In apă nu se disolvă, dar se descompune treptat cu formare de amoniac și sediment de sulf. Prin încălzire sau lovire N_2S_5 se descompune cu explozie.

§ 4. **Ciclul azotului**. Azotul este un element excepțional de important pentru viața organizată. Aproximativ 16...17% azot intră în compunerea tuturor substanțelor albuminoide, servind ca bază organismelor vii. In natură, acest element trece neîntrerupt printr'un ciclu determinat de transformări foarte variate.

In examinarea separată a acestor transformări ne vom folosi de schema de mai jos, pe care sunt indicate prin săgeți direcțiile fundamentale și cele mai importante ale trecerilor. Numerotarea săgeților corespunde indicațiilor numerice arătate în expunerea ulterioară :



Mica stabilitate a combinațiilor azotoase în condiții de temperaturi înalte și exces de vapori de apă ne obligă să presupunem că la formarea scoarței pământului și la răcirea sa ulterioară o mare parte a azotului atmosferic s'a păstrat în stare liberă. Minereuri conținând azot, ca de exemplu, nitriții, chiar dacă s'au format în cantități însemnate, au fost probabil îngropate în straturile profunde ale pământului și izolate de suprafață prin imense masive de roce mai ușoare și mai volatile.

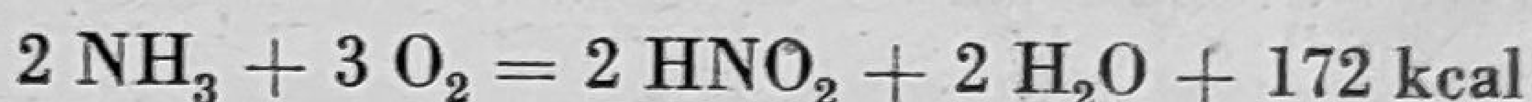
Combinațiile azotului legat, necesare materiei superior organizate, substanța vie, s'au putut forma la suprafața scoarței terestre abia la o răcire suficientă a ei. Neobișnuit de desele descărcări electrice, puternice și într'o atmosferă caldă și umedă, a epocilor geologice îndepărtate au condiționat o disociere parțială a vaporilor de apă în elemente cât și combinarea energică a azotului atmosferic în NO. Oxidul de azot a trecut apoi în NO_2 și acid azotic ce nimerea odată cu ploaia pe sol, neutralizându-se în sărurile existente în acesta (de exemplu, în cele carbonice). Astfel formarea primei combinații în sol a azotului legat se datorează, precum se pare, furtunilor (1).

Cu desvoltarea vieții organice, sărurile acidului azotic au servit ca materia cea mai importantă pentru plante în alcătuirea bazelor țesuturilor lor—

substanțele albuminoide (2). Din plante, albuminoidele trec parțial în organismele animalelor erbivore, iar de aci în acelea carnivore. Materiile fecale, ale unora și altora, cadavrele lor cât și de asemenea resturile plantelor restitue solului azotul legat extras din el. Sub acțiunea unor anumite bacterii ele putrezesc, adică suferă o serie de transformări biochimice (complexe), în care finalmente azotul legat conținut trece în amoniac și în săruri de amoniu (3).

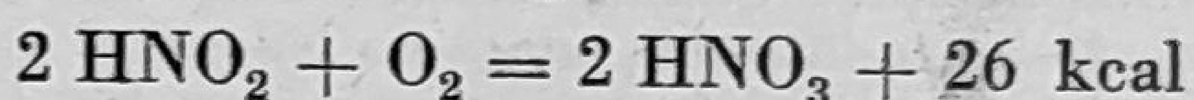
Aceste produse finale ale putrefacției sunt asimilate parțial din nou de către plante (4), apoi prelucrate ulterior în sol și transformate în săruri ale acidului azotic. Procesul natural condiționând această transformare (5) poartă în linii generale numele de *nitrificare* și are loc sub acțiunea a două specii de microorganisme, așa numitele *nitrozobacterii* și *nitrobacterii* (Vinogradski 1890).

Atât pentru unele cât și pentru celelalte procesul oxidării amoniacului cât și a sărurilor de amoniu pe socoteala oxigenului din aer servește ca sursă de energie necesară vieții lor. Astfel între ambele specii de bacterii există o severă repartiție a muncii. Primele provoacă oxidarea amoniacului, numai până la acid azotos, după schema :



$$2\ NH_3 + 3\ O_2 = 2\ HNO_2 + 2\ H_2O + 172\ kcal$$

iar celelalte oxidarea acidului azotos până la acid azotic :



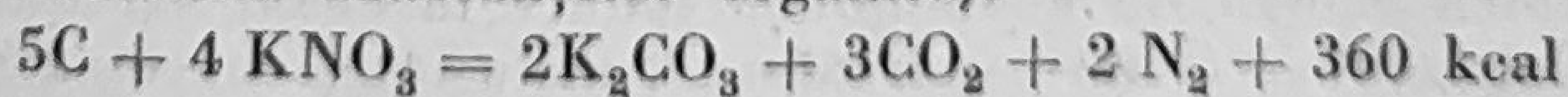
$$2\ HNO_2 + O_2 = 2\ HNO_3 + 26\ kcal$$

Acidul azotic rezultat intră în reacție cu sărurile carbonice existente din sol și le trece în nitrați. Aceștia sunt apoi din nou asimilați de plante ș. a. m. d. Astfel se închide ciclul fundamental al transformării combinațiilor azotului legat.

1. Acidul azotic format datorită activității bacteriilor nitrifiante (cât și de pe urma descărcărilor electrice), joacă un rol de bază în coroziunea rocelor, deoarece el acționează ca solvent asupra multor minereuri. Tot de activitatea bacteriilor nitrifiante este legată și apariția zăcămintelor de silitră din Chile. Există trei ipoteze asupra provenienței acestora. In acord cu una din ele, silitra s'a acumulat ca rezultat al spălării îndelungate a produselor descompunerii substanțelor organice de pe pantele munților din vecinătate. In sfârșit, cea mai veche teorie (și cu toate acestea, mai probabilă), presupune că materia primă a fost constituită de masa algelor marine aduse pe suprafața solului ca rezultat al unor perturbări geologice.

Totuși, în ciclul fundamental examinat mai sus există surse serioase de pierdere a azotului legat. Desigur că o parte oarecare din acesta se elimină întotdeauna în stare liberă atât la putrefacție (6) cât și la nitrificare (7). Intr'un mod analog (de astă dată însă total) azotul combinat sub formă de compuși organici trece în azot liber, atunci când au loc incendii de păduri cât și de stepe (6).

O altă sursă de pierderi o constitue acțiunea biologică a așa numitelor bacterii „denitrifiante" care obțin energia necesară vieții lor pe socoteala arderii substanțelor organice de către oxigenul din sărurile azotice, după schema (C = carbonul substanțelor organice).



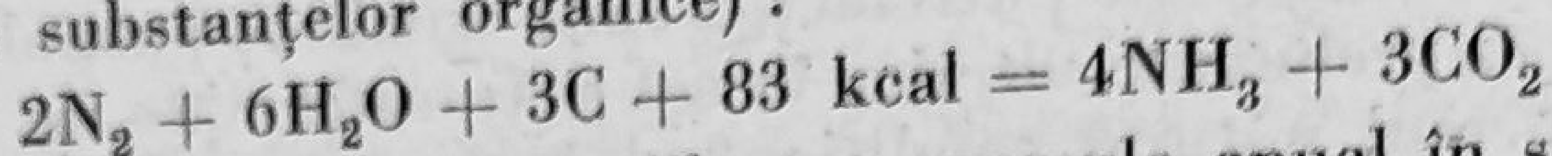
$$5C + 4\ KNO_3 = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2\ N_2 + 360\ kcal$$

Activitatea acestor bacterii duce astfel la trecerea directă a sărurilor acidului azotic în azot liber (8), care iese astfel din ciclu.

Impreună cu sursele de pierdere, există în natură și izvoare de completare

a azotului legat. Şi acum, deşi mai slab decât în epocile trecute, descărcările electrice continuă să acţioneze în această direcţie (1). S'a calculat aproximativ că pe această cale intră în sol până la 15 kg de azot legat pe hectar.

Un alt izvor de completare îl constitue activitatea vitală a aşa ziselor „azotobacterii", capabile, în prezenţa substanţelor organice, să treacă azotul liber în amoniac (9). Procesul provocat de ele are loc probabil după schema (C = carbonul substanţelor organice) :



$$2N_2 + 6H_2O + 3C + 83\ \text{kcal} = 4NH_3 + 3CO_2$$

In condiţii favorabile, azotobacteriile pot acumula anual în sol până la 50 kg azot legat de hectar.

Aşa numitele „bacterii de bulb", ale căror colonii formează excrescenţe caracteristice pe rădăcinile plantelor din familia leguminoaselor : trifoiul,lucerna, mazărea, fasolea, etc., sunt capabile să combine şi mai mari cantităţi de azot liber. Hrănindu-se cu seva plantelor, aceste bacterii trec în acelaşi timp azotul liber din atmosferă în combinaţii ale azotului, care apoi sunt asimilate de planta-gazdă. Aceasta permite leguminoaselor, în contrast cu alte specii, să se desvolte cu succes pe soluri sărace în combinaţii ale azotului legat.

2. Cultura trifoiului cât şi a altor leguminoase este un mijloc foarte eficace pentru ridicarea generală a fertilităţii solului, deoarece azotul acumulat de rădăcinile sale se conservă direct în sol, atunci când este introdus odată cu bălegarul provenit din planta consumată de către vite. Trifoiul acumulează în sol aproximativ 150 kg azot legat la 1 hectar, iar lucerna şi mai mult. Lăsând leguminoasele să se descompună total chiar pe locul lor de cultură (ceea ce se realizează de obiceiu pe calea aratului), se poate îngrăşa foarte mult solul cu combinaţii azotice (aşa numita îngrăşare „verde"). Din punct de vedere chimic, procesul fixării azotului de către bacteriile „bulboase" nu este încă suficient lămurit şi de aceea se poate cu greu specifica la care din sensurile ciclului înfăţişat mai sus corespunde acţiunea lor. Este evident doar că din acest fapt rezultă mărirea cantităţii de azot legat în natură.

3. Din punct de vedere biologic, caracterul convieţuirii bacteriilor bulboase cu leguminoasele se poate compara, după cum se vede, mai curând cu un parazitism consecvent şi reciproc decât cu o simbioză (adică cu o convieţuire care aduce în acelaşi timp foloase ambelor părţi). Desigur că bacteriile care pătrund din sol în rădăcinile subţiri ale plantei tinere, folosesc mai întâiu seva ei şi nu dau plantei nimic în schimb. Ele încep prin a fixa azotul atmosferic abia după ce s'au înmulţit şi după ce coloniile lor s'au întărit suficient. In consecinţă rolurile se schimbă, în perioada desvoltării depline planta cu seva mai acidă distruge activitatea vitală a bacteriei şi întrebuinţează rezerva de azot legat adunat de aceasta. Astfel, la început bacteriile sunt paraziţi ai plantei, folosindu-se de seva ei, apoi planta devine parazit al bacteriilor, folosindu-se de substanţele mucilaginoase conţinând azot şi care sunt produse de bacterii.

După cum se vede din cele expuse mai sus, un rol imens în ciclul azotului îl joacă activitatea biologică a lumii bacteriilor. Această situaţie exclude aproape posibilitatea calculării cantitative a ciclului. Totuşi se poate imagina, în condiţiile unei libere desfăşurări a proceselor naturale, că unele echilibre sunt menţinute, iar cantitatea totală de azot legat în natură variază, în timp, în proporţie neînsemnată.

Activitatea conştientă a omului introduce în ciclul azotului complicaţii esenţiale. In trecut ea a fost îndreptată exclusiv la trecerea combinaţiilor azotoase în azotul liber din atmosferă, adică la scoaterea sa din ciclu.

Rolul cel mai important îl juca în acest scop focul. Prin folosirea lemnului (apoi a cărbunelui de lemn, etc.) drept combustibil, toate combinaţiile sale

azotoase se descompun în timpul arderii cu punere în libertate de azot (6). Pe lângă întreţinerea focului în vatră, omul arde deseori păduri şi stepe, în scopul defrişării terenurilor pentru semănături. La aceasta s'a adăugat mai târziu o colosală întrebuinţare de combustibil în scopuri industriale. In linii generale, omenirea, în cursul desvoltării sale, a scos din ciclu, pe calea arderii de combustibil, cantităţi imense de azot legat.

In epoca modernă, o altă sursă de pierderi a început să prezinte importanţă şi anume întrebuinţarea substanţelor explozive. In multe cazuri (lucrări miniere, construcţii, extragerea butucilor), acestea uşurează simţitor munca manuală a omului şi de aceea se folosesc pe scară din ce în ce mai mare. Intre altele, substanţele explozive, în majoritatea lor, sunt preparate pe baza combinaţiilor oxigenate ale azotului, iar prin explozie azotul este pus în libertate (8) şi iese din ciclu.

Sensul invers al activităţii conştiente a omului — introducerea în ciclu a azotului liber din atmosferă — a putut avea loc pe două căi : folosirea activităţii vitale a bacteriilor şi legarea artificială a azotului atmosferic. Prima, introducerea plantelor leguminoase în rotaţia culturilor a fost cunoscută încă elenilor, romanilor şi chinezilor, şi a fost realizată practic de dânşii.

A doua cale, legarea artificială a azotului atmosferic, a căpătat un avânt numai în secolul actual. Din aceasta face parte metoda lui Birkeland şi Eyde (1), a lui Haber (9) şi metoda cianamidei (9). Deşi toate pot fi considerate ca mari succese ale tehnicii chimice, totuşi compararea lor cu acţiunea bacteriilor demonstrează grosolănia şi primitivitatea acestor metode. Desigur că cheltuielile relative de energie pentru obţinerea unor cantităţi egale de azot legat alcătuesc pentru fiecare din ele :

„Arderea aerului"	Cianamida	Metoda lui Haber
9	2	1

Procesul lui Haber este deci din punct de vedere tehnic cel mai desăvârşit din toate trei. Dar, după cum se ştie, sinteza amoniacului are loc abia la temperaturi înalte (ceea ce are o puternică influenţă asupra scăderii randamentului ei) şi la mari presiuni. Azotobacteriile produc aceeaşi sinteză în condiţii obişnuite şi de aci rezultă că în metoda lui Haber mai există ascunse mari posibilităţi pentru perfecţionarea ei ulterioară.

Rezultatele totale ale studiului ciclului azotului sunt confruntate în tabela care urmează. Direcţiile deosebite ale proceselor sunt numerotate aci în concordanţă cu schema de mai sus. Ele sunt subdivizate în sensurile în care se petrec liber în natură, cât şi în cele determinate de activitatea conştientă a omului. In ultima rubrică sunt subliniate separat procesele care introduc azotul în ciclu (semnul +) şi cele care-l scot din ciclu (semnul −). După cum se vede din tabelă, omul nu a învăţat încă să realizeze artificial numai acele

sensuri din ciclu legate de sinteza substanțelor albuminoide (deși în această direcție s'au făcut deja multe cercetări și lucrări premergătoare).

Direcția	Procese în natură	Activitatea conștientă a omului	Relația față de circuit
1	Descărcări electrice din atmosferă	Metoda lui Birkeland și Eyde	+
2, 4	Creșterea plantelor	Distilarea uscată a cărbunelui din lemn, etc.	
3	Putrezirea resturilor de plante și animale	Procesul lui Ostwald	
5	Nitrificație	Arderea combustibilului	—
6	Pierderile prin putrezire, incendii		
7	Pierderile prin nitrificație	Pierderile prin procesul lui Ostwald	—
8	Denitrificarea	Intrebuințarea substanțelor explozive	—
9	Activitatea azotobacteriilor	Metoda lui Haber și metoda cianamidică	+

Până acum am examinat bilanțul total al azotului în natură. Cu toate acestea practic este mult mai însemnat bilanțul combinațiilor azotoase pe acele suprafețe ale pământului folosite la semănarea plantelor. Din acest punct de vedere au o importanță imensă acele sensuri ale activității umane care, fără să schimbe bilanțul total, duc la transferarea azotului legat (precum și a altor elemente foarte importante pentru viața plantelor — fosforul și potasiul). In creșterea lor, plantele înfățișate mai jos, ca exemple, extrag din sol următoarele cantități medii de azot legat (în kg la tonă) :

Secară de toamnă		Grâu de primăvară		Cartofi		Sfeclă de zahăr	
Boabe	Paie	Boabe	Paie	Tuberculă	Rădăcină	Rădăcină	Sfeclă
14	4,5	20,5	6	3	3	2	3

Având în vedere că recolta mondială a tuturor plantelor cultivate alcătuește cam un miliard de tone, se poate calcula că anual se scot de pe câmpii cam 25 milioane tone de azot legat.

Din cantitatea totală de produse agricole, cea mai mică parte este folosită pe loc și din această cauză azotul legat se întoarce numai parțial în sol, sub formă de gunoiu (o tonă de gunoiu conține cam 5 kg de N). Cea mai mare parte a producției agricole pleacă la orașe unde este folosită pentru hrana populației și la prelucrări industriale (în special plantele industriale, ca bumbacul, inul, tutunul, etc.). In acest caz, azotul și celelalte elemente extrase din sol de către plante nu se mai întorc deloc pe câmpii și rezultatul este că solul acestora se istovește treptat și recoltele încep să scadă din an în an.

Este evident că extragerea sistematică a combinațiilor azotului și altor elemente mai importante pentru desvoltarea plantelor poate fi oarecum compensată prin introducerea de combinații ale tuturor acestor elemente sub formă de îngrășăminte de natură minerală. Acest lucru se atinge pe calea introducerii lor sistematice în sol, ceea ce se vede limpede în diagrama înfățișată în fig. 188. Deși fertilitatea solului este influențată atât de natura semințelor cât și de sistemul de prelucrare mecanică, totuși utilizarea de cantități suficiente de îngrășăminte are o importanță fundamentală.

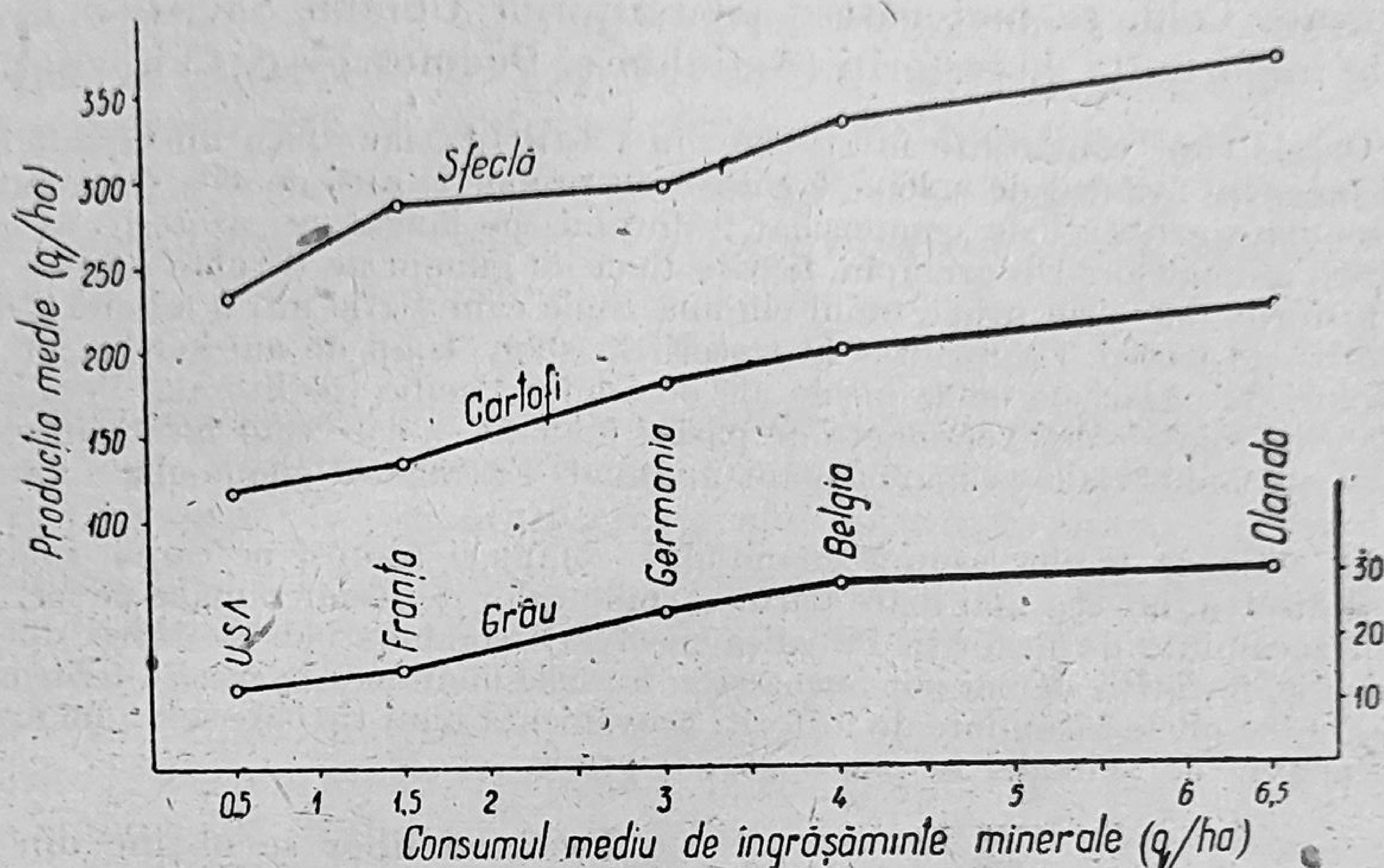


Fig. 188. — Variația recoltei în funcție de cantitatea de îngrășăminte de natură minerală.

Intr'un sfert de secol, din 1913 până în 1938, producția mondială de azot legat s'a modificat radical, atât în volumul ei total cât și în ceea ce privește repartizarea pe diferitele metode de fabricație (în mii de tone):

Anul \ Metoda	Salpetru natural	Cocsificarea cărbunelui	Salpetru norvegian	Cianamida de calciu	Sinteza amoniacului	Total
1913	430	284	15	38	7	774
1938	224	460	195	305	1696	2880

După cum se vede din datele de mai sus, rolul de bază în obținerea compușilor azotului îl joacă actualmente sinteza amoniacului.

§ 5. **Fosforul.** Fosforul a fost descoperit de Brandt în 1669 și este unul din cele mai răspândite elemente, alcătuind cam 0,04% din numărul total de atomi ai scoarței terestre. El are o importanță excepțională pentru viață, deoarece intră în compoziția substanțelor albuminoide ale organismelor animale și vegetale (în special în țesutul nervos și cerebral).

In natură, fosforul se întâlnește în special sub forma mineralului numit *apatit* $[x Ca_5Cl(PO_4)_3 \cdot y Ca_5F(PO_4)_3]$ și în zăcămintele de fosforiți compuse din $Ca_3(PO_4)_3$ laolaltă cu diferite impurități. Insemnate cantități de fosfor intră în compoziția oaselor și dinților. Deoarece apatitul și fosforiții constitue materia primă pentru obținerea îngrășămintelor de natură minerală din fosfor, existența unor astfel de zăcăminte în cantități suficiente într'o țară este extrem de importantă pentru desvoltarea economiei sale naturale. In această privință, U.R.S.S. este bine înzestrată și, în afară de zăcămintele naturale de apatit din peninsula Cola, se mai găsesc pe teritoriul Uniunii Sovietice o serie de zăcăminte importante de fosforiți (Actiubinsc, Podmoscovsc, Chirovsc și altele).

1. Oasele sunt constituite în special din $Ca_3(PO_4)_2$, iar dinții din apatit mai dur. In corpul omenesc fosfatul de calciu se găsește în proporție cam de 4% din greutatea sa.

Insemnate cantități de compuși ai fosforului (pe lângă acei azotoși), se găsesc în excrementele animalelor. De exemplu, fiecare tonă de gunoiu de cornute conține cca 3 kg de acid fosforic (iar prin urină, omul elimină zilnic cam 4 g) și într'o măsură și mai mare când e vorba de păsări. Ca rezultat al trecerii în sbor, timp de ani îndelungați, a unor imense stoluri de păsări pe unele insule ale oceanului Pacific (pe litoralul Peru-ului), s'au format straturi colosale de excremente de păsări („guano"), care sunt întrebuințate actualmente pe scară industrială ca îngrășământ minunat. Extragerea guano-ului a dat, în 1937, 266 000 tone.

Prin acțiunea ploilor asupra guano-ului, compușii azotoși pe care-i conține, ușor solubili, se disolvă, iar cea mai mare parte a compușilor de fosfor rămâne pe loc, formând cu timpul zăcăminte de fosforiți. Pe calea disolvării combinațiilor azotoase din resturile de putrefacție, fosforiții se mai pot forma și în locurile unde mor în masă diferite organisme animale. Pentru unele zăcăminte de fosforiți proveniența unui tip oarecare (din excremente sau din cadavre de animale) se poate dovedi precis.

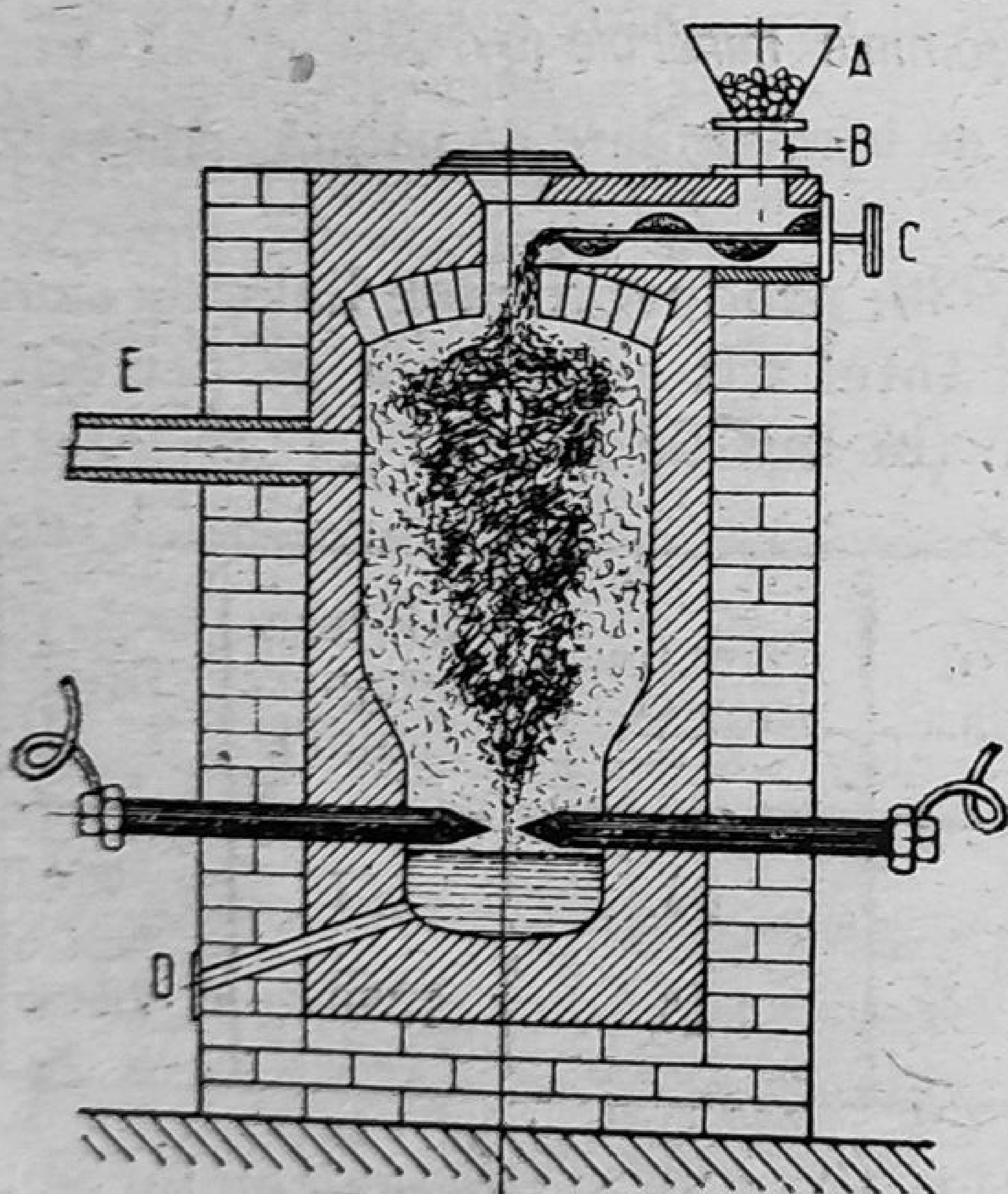
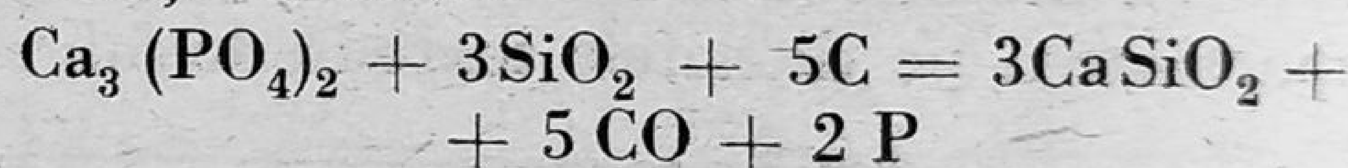


Fig. 189. — Schema cuptorului electric pentru obținerea fosforului.

Fosforul liber se obține din fosfatul de calciu natural $[Ca_3(PO_4)_2]$ prin încălzirea acestuia cu nisip (SiO_2) și cărbune în cuptorul electric. Procesul are loc după ecuația totală:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_2 + 5CO + 2P$$

Vaporii de fosfor formați sunt trecuți în condensatori răciți cu apă și apoi colectați într'un receptor conținând apă sub care se acumulează fosforul topit.

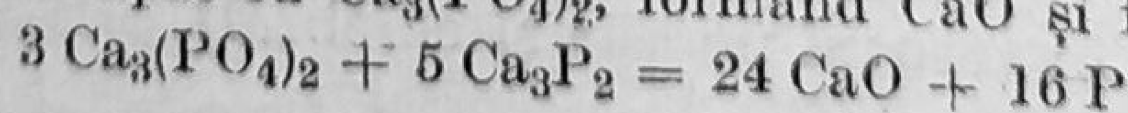
2. Pentru a se evita pierderea vaporilor de fosfor în obținerea lor pe cale electrotermică (fig. 189), se trece mai întâiu porțiunea necesară de amestec inițial de fosfat, nisip și carbon, prin pâlnia *A*, în spațiul *B* și după aceea este dus la cuptor cu ajutorul transportorului *C*. Vaporii de fosfor ies prin tubul *E*, iar prin orificiul *D* i se dă drumul din când în când sgurii lichide acumulate pe fundul cuptorului.

3. Procesul obținerii fosforului elementar are loc, de fapt, în două etape principale. La început se formează fosfura de calciu, după ecuația:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO$$

Ca_3P_2 format reacționează apoi cu $Ca_3(PO_4)_2$, formând CaO și fosfor elementar:

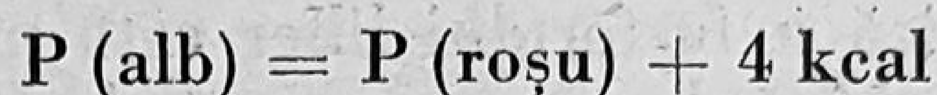


$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 16P$$

CaO obținut prin această ultimă reacție, combinându-se cu SiO_2, dă silicatul de calciu ($CaO + SiO_2 = CaSiO_3$). După cum arată experiența, prezența SiO_2 în amestecul inițial nu este necesară pentru desfășurarea procesului, cu toate acestea îl grăbește mult (pe socoteala scăderii temperaturii de topire a lui $Ca_3(PO_4)_2$ și a legării lui CaO.)

Pentru fosforul elementar sunt cunoscute câteva modificări alotropice, dintre care numai două se întâlnesc mai des în practică, cea roșie și cea albă. Printr'o răcire rapidă a vaporilor de fosfor se obține întotdeauna forma albă, caracterizată prin greutatea specifică 1,8 temperatura de topire $+44^0$ și temperatura de fierbere $+281^0$. In apă, fosforul alb este practic insolubil, dar se disolvă bine în sulfură de carbon. In comerț fosforul vine sub formă de bastonașe. Se păstrează în apă și pe cât posibil, la întuneric.

Fosforul alb, cu timpul, trece treptat (și foarte încet) în forma roșie mai stabilă în condiții obișnuite, ceea ce se petrece cu eliminare de căldură (căldură de trecere).



$$P\ (alb) = P\ (roșu) + 4\ kcal$$

Procesul se accelerează simțitor sub acțiunea luminii și în special în prezența urmelor de iod. In ultimul caz, reacția are loc destul de repede la 180^0, fapt de care se ține seamă la prepararea fosforului roșu în tehnică.

Fosforul roșu este o pulbere cu greutatea specifică aprox. 2,3, insolubilă în sulfură de carbon și volatilă la o încălzire puternică. Vaporii săi prin lichefiere dau din nou fosfor alb. Acesta, spre deosebire de cel roșu, este foarte toxic. Cele mai mari cantități de fosfor liber sunt întrebuințate în industria chibriturilor; și el este de asemenea foarte important pentru industria de război. Combinațiile fosforului sunt folosite mai ales ca îngrășăminte de natură minerală. Unii produși complecși organici ai săi (fitina, glicerofosfații) sunt întrebuințați în medicină ca tonici ai sistemului nervos.

4. Bastonașele de fosfor alb se taie ușor cu cuțitul, dar această operațiune trebue făcută *sub apă* (cel mai bine la 20...25°), deoarece în cazul tăierii în aer fosforul se poate aprinde din cauza frecării. Din aceeași cauză, când se usucă bucățele de fosfor alb, trebue să se acopere ușor cu fâșii de hârtie de filtru și să se evite frecarea sau presarea. In niciun caz nu se apucă bucățelele de fosfor alb cu degetele (ci numai cu cleștele sau cu penseta).

Deși fosforul *roșu* (spre deosebire de cel alb) nu se oxidează la aer, trebue totuși păstrat] în borcane ermetic închise, altminteri atrage umezeala și se „înmoaie". Un asemenea fosfor înmuiat, roșu, trebue trecut înainte de folosire pe un filtru, spălat bine cu apă și uscat în etuvă. Fosforul roșu poate fi curățit de impuritățile de fosfor alb prin fierbere cu o soluție de sodă caustică.

5. Chiar 0,1 g de fosfor alb, în caz că este înghițit, constitue o doză mortală pentru om. Ca antitoxic în caz de otrăvire se face uz de o soluție de 2% $CuSO_4$ (o lingură de ceai la fiecare cinci minute) până la apariția vomitărilor. Fosforul aprins provoacă arsuri dureroase și greu vindecabile, care pot da naștere la o otrăvire generală a organismului. In caz de arsură, e necesar, înainte de toate, să se oxideze fosforul rămas în rană. Pentru aceasta, locul ars trebue spălat imediat cu o soluție de $KMnO_4$ sau $AgNO_3$ (1/10) și apoi cu apă, după care se face pansamentul obișnuit. In toate intoxicațiile cu fosfor trebue evitată întrebuințarea grăsimilor (a laptelui, uleiurilor, etc.), deoarece fosforul alb se disolvă bine în ele și sub forma unor astfel de soluții este absorbit de organism.

6. Din cauza toxicității fosforului alb, folosirea sa la fabricarea chibriturilor (deoarece se aprinde la o ușoară frecare de orice suprafață solidă), a fost interzisă prin lege aproape în toate țările. Chibriturile obișnuite, preparate pe bază de fosfor roșu și aprinzându-se prin frecare numai de o suprafață special confecționată, („blănița" cutiei de chibrituri), se fabrică după rețete diferite. Ca exemplu dăm rețetele de mai jos:

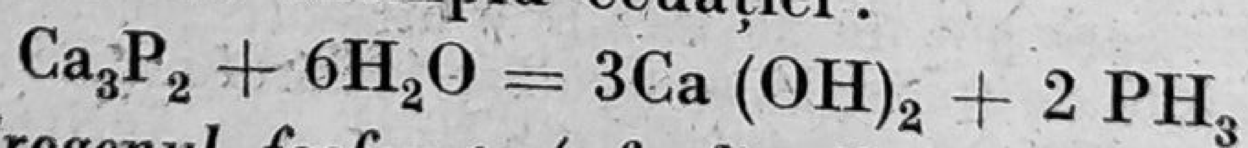
Capul chibritului	%	Pasta de pe cutie	%
Clorat de potasiu	46,5	Fosfor roșu	30,8
Bicromat	1,5	Trisulfură de antimoniu .	41,8
Sulf	4,2	Minium	12,8
Alb de zinc	3,8	Cretă	2,6
Sticlă pisată	15,3	Alb de zinc	1,5
Minium	17,2	Sticlă pisată	3,8
Clei de oase	11,5	Clei de oase	6,7

Sub acțiunea căldurii de frecare, minusculele particule de fosfor iau foc în aer și aprind compoziția capului de chibrit. Bazele industriei actuale de chibrituri au fost puse de Betger în 1848.

Activitatea chimică a fosforului liber este mult mai mare decât a azotului. Astfel el se combină lesne cu oxigenul, halogenii, sulful și cu unele metale. Cu acestea se formează *fosfuri* analoage azoturilor (Mg_3P_2, Ca_3P_2, etc.). Fosforul alb este mult mai apt pentru reacții decât cel roșu; de exemplu fosforul alb se oxidează încet la aer chiar la temperaturi joase și se aprinde la 40^0, pe când fosforul roșu nu se oxidează deloc la aer în condiții obișnuite, aprinzându-se abia la 240^0. La fel și celelalte reacții au loc cu fosforul alb, mult mai energic decât cu cel roșu. O asemenea deosebire a caracterului reacțiilor pentru modificările alotropice este un caz general: din ambele forme ale aceleiași substanțe cea mai puțin stabilă este întotdeauna chimic mai activă.

7. In stare lichidă (precum și în soluție), iar în stare gazoasă mai jos de 800°, fosforul este tetravalent, iar molecula de P_4 are o structură de tetraedru regulat (d_{PP} = 2,21 Å). Peste 800° începe să se descompună în molecule biatomice (d_{PP} = 1,90 Å). Mai jos de — 77°, fosforul alb obișnuit se transformă într'o altă varietate, de asemenea incoloră, care poate fi obținută din soluție de sulfură de carbon, sub formă de cristale minunat construite. Prin cristalizarea fosforului în bismut topit ori prin încălzirea formei albe sub o presiune de 500 at., ia naștere fosforul *violet*, cu greutatea specifică 2,35. Fosforul roșu obișnuit reprezintă, după cât se pare, o transformare cristalină măruntă a celui violet. Deosebit de interesant este așa numitul fosfor *negru*, obținut prin încălzirea celui alb la 220° și sub o presiune de 12 000 at, având greutatea specifică 2,7, aspect metalic și conducând foarte bine căldura și electricitatea.

Cu *hidrogenul* fosforul nu se combină direct. Prin descompunerea unor fosfuri cu apa, conform de exemplu ecuației:



$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2 PH_3$$

se poate obține *hidrogenul fosforat* („fosfina") analog cu amoniacul, PH_3. Acesta este un gaz incolor, extrem de otrăvitor, cu miros neplăcut de usturoi. Este un reducător foarte puternic, aprinzându-se la aer la cca 150^0. In opoziție cu amoniacul, reacțiile de adiție sunt puțin caracteristice hidrogenului fosforat. Sărurile *fosfoniului* (PH_4^+) sunt cunoscute doar pentru puțini acizi ($HClO_4$, HCl, HBr, HJ) și sunt foarte nestabile, iar cu apa, hidrogenul fosforat nu reacționează deloc (deși se disolvă bine într'însa).

8. Molecula de PH_3 are forma unei piramide triunghiulare cu atomul de P în vârf (d_{HP} = 1,45 Å, h = 0,70 Å) și se caracterizează printr'o polaritate relativ mică (lungimea dipolului 0,11 Å). Hidrogenul fosforat se lichefiace la — 88° și se solidifică la — 134°. Fiind o combinație puțin exotermică (căldura de formare = 2 cal/mol-gram), este destul de nestabil, dar la temperaturi obișnuite nu se descompune dela sine. Solubilitatea lui PH_3 în apă este egală aproximativ cu 1 : 4 în volume, în solvenți organici însă este mult mai mare.

9. Sărurile de fosfoniu se prezintă ca substanțe cristaline incolore, percloratul său este foarte exploziv, iar halogenurile distilă fără să se topească și din vapori sunt complet disociate în PH_3 și acidul halogenat respectiv. Stabilitatea lor termică este mult mai mică decât la sărurile analoage de amoniu, precum se poate vedea din comparația de mai jos a temperaturilor la care presiunea disocierii atinge o atmosferă:

	Cl —	Br—	J —
NH_4^+	332°	338°	400°
PH_4^+	—28°	35°	62°

Asemenea lui PH_3 însuși, halogenurile de fosfoniu sunt reducători foarte puternici. Cu apa se disociază în hidrogen fosforat și acidul halogenat respectiv. Foarte ușor are loc aceeași descompunere în prezența bazelor, fapt care servește la obținerea hidrogenului fosforat în stare absolut pură. O altă metodă, pentru același scop, o constitue încălzirea fosforului alb într'o soluție alcoolică concentrată de KOH.

10. Produsele substituirii parțiale a hidrogenilor din PH_3 cu metale sunt deocamdată slab cunoscute. In special $NaPH_2$ poate fi obținut prin reacția PH_3 cu o soluție de sodiu metalic în amoniac lichid și este o substanță solidă albă. La aer $NaPH_2$ se aprinde dela sine, iar cu apa se descompune pe loc în PH_3 și NaOH.

11. La descompunerea fosfurilor cu apa, se formează întotdeauna, odată cu PH_3 și mici cantități dintr'un *alt hidrogen fosforat, lichid*, P_2H_4, analog prin compoziție cu hidrozina. Este un lichid incolor, care fierbe la + 52° și se solidifică la — 99°. P_2H_4 nu reacționează cu acizii, iar la aer se aprinde singur chiar la temperaturi obișnuite. Prin păstrare se descompune treptat (dar mai repede la lumină, în contact cu materii poroase, sau în prezența de HCl) în PH_3 și în așa numitul *hidrogen fosforat solid* $P_{12}H_6$ (formulă stabilită prin determinarea scăderii punctului de congelare a unei soluții în fosfor alb). Hidrogenul fosforat solid este o pulbere galbenă deschisă, stabilă la aer, insolubilă în apă și solvenți organici. Interesantă este însușirea sa de a se lega cu amoniacul, ceea ce dovedește prezența unei funcții acide.

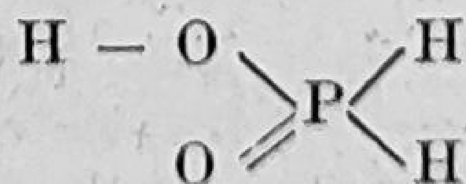
Una din metodele des întrebuințate pentru obținerea lui PH_3 consistă în încălzirea fosforului alb cu o soluție concentrată de alcali în apă. Reacția are loc de exemplu după ecuația:



$$8\,P + 3\,Ba(OH)_2 + 6\,H_2O = 2\,PH_3\uparrow + 3\,Ba(H_2PO_2)_2$$

al doilea produs obținut astfel este *sarea de bariu a acidului hipofosforos* (H_3PO_2).

Deși în moleculă sunt conținuți trei hidrogen, acest acid hipofosforos este numai *monoacid* (și de aceea destul de tare), ceea ce este și în concordanță cu formula structurală ce i se atribue:



Sărurile acidului hipofosforos (*hipofosfiți*) se disolvă bine, cum e și firesc, în apă.

12. In stare liberă acidul hipofosforos (K = 9 . 10^{-2}) poate fi obținut printr'o descompunere cu o substituire a sării sale de bariu, care poate fi ușor purificată prin recristalizare cu acid sulfuric. După concentrarea cât și răcirea soluției, el se separă sub formă de cristale mari incolore, topindu-se la 26,5° (descompunându-se la încălzire mai înaltă). Acidul hipofosforos poate fi de asemenea obținut pe calea reacției PH_3 cu o suspensie de iod în

apă. H_3PO_2 este uşor solubil în apă. In soluţie manifestă tendinţă către descompunere cu punere în libertate de hidrogen şi formare de H_3PO_3 şi H_3PO_4, dar această descompunere, în absenţa catalizatorilor (Pd, etc.), devine practic vizibilă abia la temperaturi înalte sau în mediu puternic acid. Cu hidrogenul născând, acidul hipofosforos se reduce până la PH_3. In mediu puternic acid (şi în special prin încălzire), este un foarte energic reducător. Dimpotrivă, în soluţii diluate şi la rece, H_3PO_2 nu este oxidat nici de oxigenul din aer şi nici de către iodul liber. Formula sa structurală înfăţişată mai sus a fost confirmată direct de către rezultatele analizei roentgenografice a cristalelor de hipofosfitul de amoniu.

Reacţia fosforului cu *oxigenul*, în dependenţă de condiţii, duce la formarea a diverşi compuşi. Prin arderea fosforului într'un exces de oxigen (sau aer) se formează întotdeauna oxidul său caracteristic şi, mai stabil, *anhidrida fosforică* P_2O_5. Dimpotrivă, prin ardere într'o cantitate insuficientă de aer sau printr'o oxidare lentă la temperaturi obişnuite, se obţine în special *anhidrida fosforoasă* P_2O_3.

Aceasta este o masă cristalină, albă, semănând cu ceara, care se topeşte la $+24^0$ şi fierbe la 175^0. Ca şi fosforul alb, anhidrida fosforoasă este foarte otrăvitoare. Incălzită în aer trece în P_2O_5, oxidare care are loc treptat şi la temperatura obişnuită, iar reacţia este însoţită de fenomenul „fosforescenţei", care poate fi observat la întuneric. Cu apa rece, P_2O_3 formează cu încetul *acidul fosforos* (H_3PO_3):



$$P_2O_3 + 3H_2O = 2\,H_3PO_3$$

13. Datorită marei presiuni a vaporilor anhidridei fosforoase (78 mm, chiar la 100°), poate fi uşor separat prin distilare de P_2O_5 mai puţin volatil. In solvenţi organici se disolvă bine.

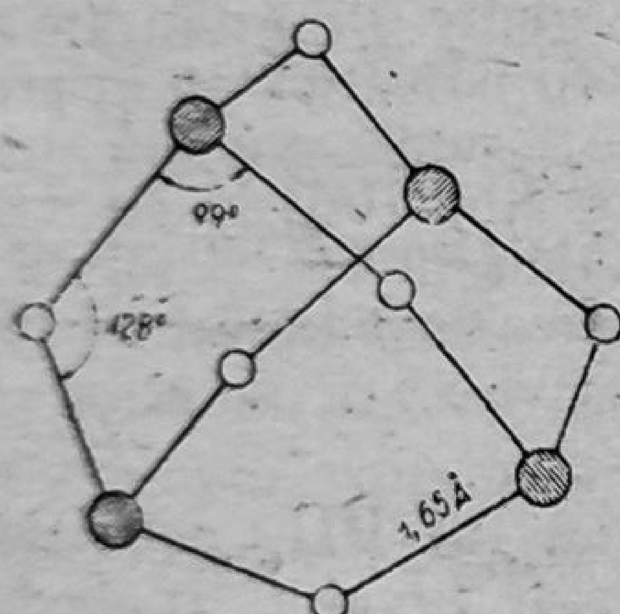
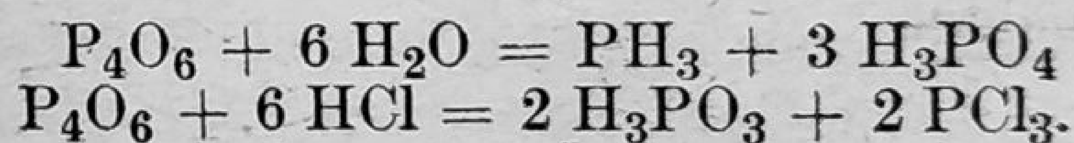


Fig. 190. — Structura spaţială a P_4O_6.

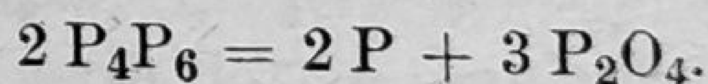
Determinarea greutăţii moleculare a anhidridei fosforoase, atât în stare gazoasă, cât şi în soluţii, duce la formula dublată (P_4O_6), căreia îi corespunde structura spaţială arătată în fig. 190. Reacţiile sale cu apă fierbinte şi cu HCl gazos au loc după ecuaţiile:



$$P_4O_6 + 6\,H_2O = PH_3 + 3\,H_3PO_4$$
$$P_4O_6 + 6\,HCl = 2\,H_3PO_3 + 2\,PCl_3.$$

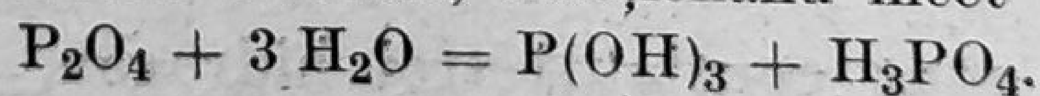
Anhidrida fosforoasă reacţionează foarte energic şi cu clorul, bromul şi sulful (mai sus de 150°).

14. La o încălzire peste 210°, anhidrida fosforoasă se descompune după schema:



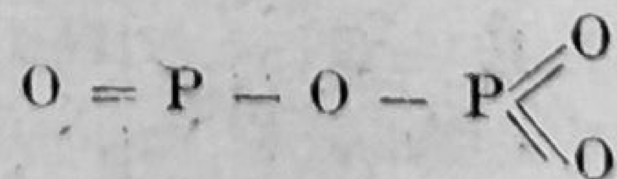
$$2\,P_4P_6 = 2\,P + 3\,P_2O_4.$$

Oxidul format reprezintă cristale incolore, reacţionând încet cu apa, astfel:



$$P_2O_4 + 3\,H_2O = P(OH)_3 + H_3PO_4.$$

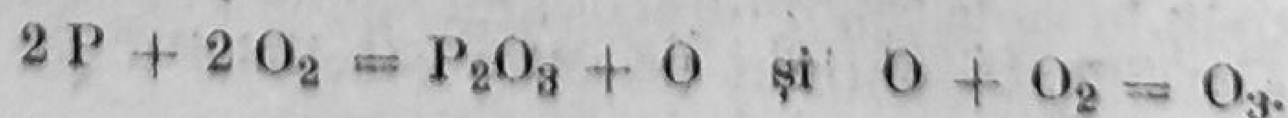
Acest oxid este prin urmare o *anhidridă mixtă* a acizilor fosforos şi fosforic, ceea ce corespunde structurii:



$$O = P - O - P\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$$

Cu toate acestea, determinarea greutăţii sale moleculare indică, după cât se pare, formula P_8O_{16} (adică $P_4O_6 . P_4O_{10}$).

15. Reacţia oxidării fosforului, în mod lent, de către oxigenul din aer, este foarte interesantă, din diferite puncte de vedere. Intâi, primul său stadiu (formarea anhidridei fosforoase), este întotdeauna legat de formarea concomitentă a ozonului, ceea ce poate fi exprimat schematic prin ecuaţiile:



$$2\,P + 2\,O_2 = P_2O_3 + O \quad \text{şi} \quad O + O_2 = O_3.$$

Primul proces este exotermic, al doilea endotermic şi se realizează pe socoteala energiei celui dintâi.

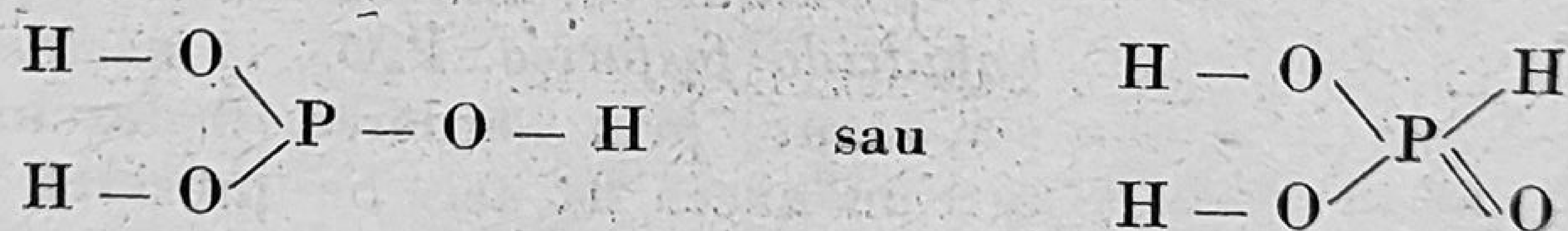
Şi mai interesant este al doilea stadiu al oxidării examinate şi anume trecerea lui P_2O_3 în P_2O_5. In afara fosforescenţei, de această reacţie se leagă şi *ionizarea aerului care înconjoară fosforul*, ceea ce influenţează energic asupra conductibilităţii electrice a aerului. Un asemenea efect se observă şi la alte anumite procese chimice, de exemplu, la oxidarea în aer a sodiului şi a potasiului.

16. Emisiunea luminii în reacţiile chimice, având loc fără o încălzire însemnată, se numeşte *chemiluminiscenţă*. Aceasta se întâmplă nu numai la oxidarea lentă a fosforului (mai exact P_2O_3), dar şi în anumite procese chimice şi biochimice de care este condiţionată în speţă fosforescenţa licuricilor, a lemnelor putrede, ş.a.m.d. Lumina rece emisă de licurici este un ideal către care tinde tehnica iluminatului, deoarece într'însa se atinge trecerea energiei de o altă speţă în energie luminoasă. In metodele întrebuinţate de obicei pentru obţinerea luminii artificiale (lămpile electrice, etc.), doar o mică parte a energiei date trece în lumină, partea cea mai mare pierzându-se sub formă de căldură.

17. Reacţia oxidării fosforului are loc numai într'un anumit grad de concentraţie a oxigenului. La presiuni parţiale ale acestuia, mai joase decât o oarecare limită minimă, şi tot astfel mai înalte decât o limită maximă, oxidarea nu are loc practic. Intervalul concentraţiilor favorabile reacţiei depinde de temperatură (şi de alţi factori). Astfel în condiţii obişnuite vitesa oxidării fosforului de către oxigenul pur creşte odată cu mărirea presiunii acestuia până la 300 mm, apoi începe să scadă, iar la o presiune de 700 mm şi mai sus începe să se apropie de zero. Astfel în oxigen pur şi în condiţii obişnuite, fosforul nu se oxidează, practic vorbind. Insuşi faptul prezenţei limitelor inferioare şi superioare de presiune este în legătură cu caracterul ciclic al reacţiei de oxidare (VII, § 2, 6). Cazuri asemănătoare au fost de asemenea studiate pentru arsen şi sulf. Teoria proceselor citate a fost tratată foarte amănunţit (Simionov, 1927).

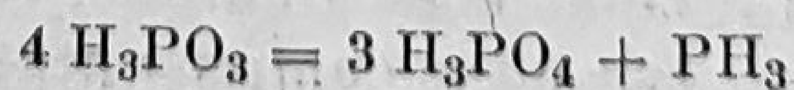
Acidul fosforos format în reacţia P_2O_3 cu apa este, în stare liberă, compus din cristale incolore, care se topesc la 74^0, foarte uşor solubile în apă, delicvescente. Este un reducător puternic, de exemplu, pune în libertate argintul metalic din soluţiile sărurilor de argint. Cu toată existenţa în molecula de H_3PO_3 a trei hidrogeni, el se comportă numai ca acid *bibazic*, aproximativ egal în tărie cu cel fosforic. Sărurile sale (*fosfiţii*) sunt de obicei incolore şi greu solubile în apă. Dintre compuşii lui metalici mai des întâlniţi se disolvă bine numai sărurile de Na, K şi Ca.

Structura acidului fosforos poate fi exprimată prin următoarele formule structurale :



Probabil că acidului însuşi îi corespunde a doua formulă, dar produşii săi sunt cunoscuţi pentru ambele structuri. Fiecare din acestea poate trece în cealaltă la schimbarea respectivă a condiţiilor.

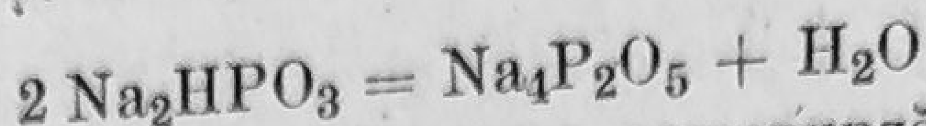
18. Acidul fosforos ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) este mai uşor de obţinut prin hidroliza triclorurii de fosfor şi evaporarea ulterioară a lichidului până la începerea cristalizării decât prin reacţia anhidridei fosforoase cu apa. Cu hidrogenul născând, H_3PO_3 se reduce până la PH_3, iar prin încălzirea acidului anhidru are loc descompunerea :



$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3$$

Este interesant faptul că deşi H_3PO_3 are însuşiri puternice reducătoare, totuşi nu este oxidat de către acidul azotic pur (care nu conţine oxizi de azot) nici la fierbere. Oxigenul din aer oxidează acidul fosforos în soluţii, în mod vizibil şi în condiţii obişnuite, numai în prezenţa urmelor de iod. Cu o serie de alţi oxidanţi, el reacţionează încet.

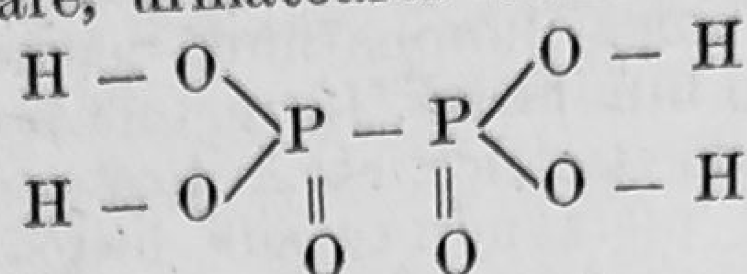
Prin încălzire prudentă, fosfiţii trec în sărurile acidului *pirofosforos* ($H_4P_2O_5$), de exemplu după schema :



$$2\,Na_2HPO_3 = Na_4P_2O_5 + H_2O$$

Calcinat mai departe, el se descompune în sarea corespunzătoare acidului fosforic, cât şi unor compuşi ai gradelor inferioare de oxidare a fosforului, până chiar la PH_3. Au fost obţinute de asemenea săruri corespunzând acidului *metafosforos* (HPO_2). In stare liberă acesta se formează parţial la arderea fosforului.

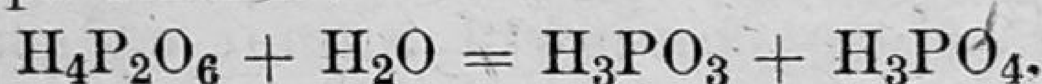
19. In oxidarea fosforului cu oxigen, se formează întotdeauna împreună cu P_2O_3 şi P_2O_5 şi acidul *hipofosforic*, $H_4P_2O_6$ (a cărui formulă este necesar să fie dublată în conformitate cu indicaţiile obţinute prin determinarea greutăţii moleculare) şi a cărui structură corespunde după cât se pare, următoarei formule :



Acidul hipofosforic se separă de ceilalţi acizi ai fosforului datorită grelei solubilităţi a sării sale acide de sodiu de compoziţie $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6\,H_2O$. Aceasta se obţine uşor prin tratarea fosforului roşu cu un amestec de H_2O_2 şi cu o soluţie concentrată de NaOH.

Acidul hipofosforic se oxidează până la acid fosforic numai sub acţiunea oxidanţilor puternici ($KMnO_4$, etc.). Pe de altă parte, acidul însuşi nu este un oxidant. Toţi cei patru hidrogeni ai acidului hipofosforic pot fi înlocuiţi cu metale, iar sărurile rezultate (*hipofosfaţii*) sunt de obicei incolore şi greu solubile în apă. Compuşii de Na, K şi cu alte câteva metale mai active se disolvă bine. Atât la $H_4P_2O_6$ cât şi la sărurile sale se manifestă foarte puternic tendinţa către reacţiile de adiţie.

20. Acidul liber se separă de obicei prin descompunerea sării sale de bariu, aproape insolubilă, cu H_2SO_4 diluat. După evaporarea soluţiei, acidul hipofosforic cristalizează sub formă de plăci mari incolore, de compoziţie $H_4P_2O_6 \cdot 2\,H_2O$, topindu-se la 62°. La aer aceste cristale sunt foarte delicvescente, iar apa respectivă de cristalizare se elimină uşor, prin uscarea sub vacuum, peste P_2O_5 ca uscător. In stare anhidră $H_4P_2O_6$ se topeşte la 70°. Ca acid se caracterizează printr'o tărie medie : ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-8}$, $K_4 = 9 \cdot 10^{-11}$). Prin păstrare acidul hipofosforic se descompune treptat, iar în soluţie descompunerea are loc după schema :



$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4.$$

în care procesul are loc cu atât mai repede, cu cât este mai mare concentraţia ionilor de hidrogen. Anhidrida acidului fosforic nu este cunoscută. Oxidul amintit mai sus, de formulă simplă P_2O_4, nu poate fi considerat, după cât se pare, ca atare, deoarece nu s'a reuşit să se treacă dela aceasta la acid hipofosforic şi nici trecerea inversă nu s'a realizat.

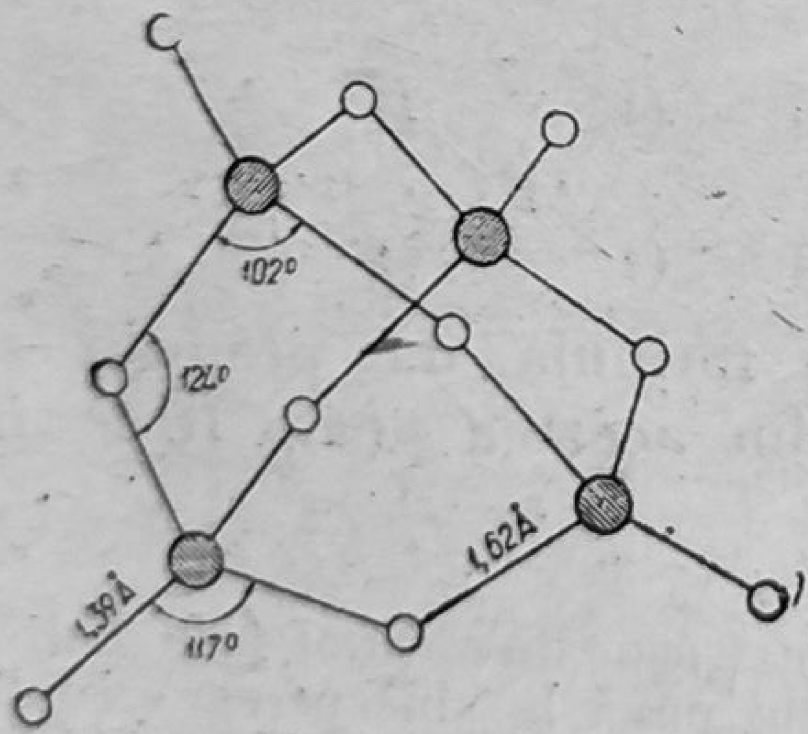


Fig. 191. — Structura în spaţiu a P_4O_{10}.

Oxidul cel mai caracteristic pentru fosfor, *anhidrida fosforică*, P_2O_5, ia naştere, după cum s'a văzut, prin arderea fosforului elementar într'un exces de aer. Se prezintă ca o masă cristalină albă, asemănătoare zăpezii şi vaporizându-se la 359°.

P_2O_5 pur nu are miros, iar în aer atrage extrem de energic vaporii de apă topindu-se repede. De aceea este întrebuinţat des ca *uscător* puternic pentru gaze. Pe de altă parte, P_2O_5 ia în multe cazuri dela diferite substanţe apa chiar legată chimic, ceea ce serveşte la obţinerea unor compuşi atât în laborator cât şi în industrie.

21. Determinarea greutăţilor moleculare ale anhidridei fosforice în stare de vapori indică formula dublă P_4O_{10}, căreia îi corespunde structura spaţială din fig. 191. Pentru

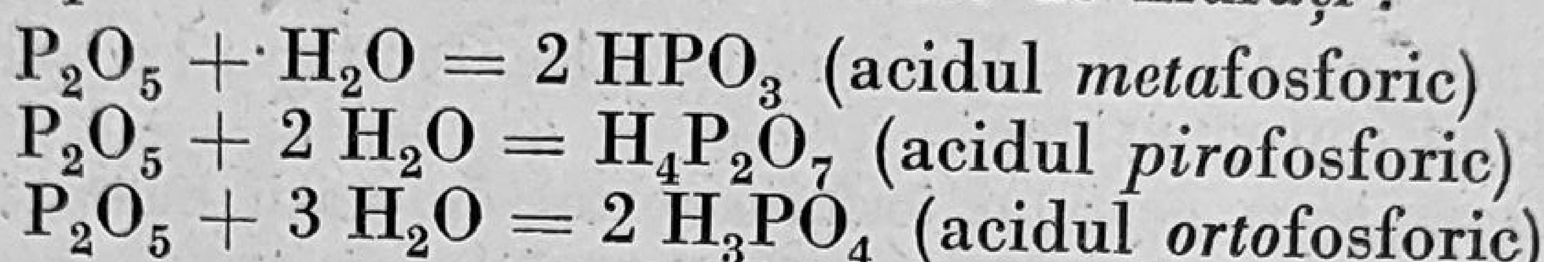
anhidrida fosforică solidă se cunosc câteva modificări alotropice, dar prea puţin studiate. Produsul din comerţ este de multe ori falsificat cu urme de oxizi inferiori. De acestea din urmă anhidrida fosforică este eliberată printr'o sublimare într'un curent de oxigen. Reacţia sa cu apa are loc foarte energic, fiind însoţită de degajarea unei mari cantităţi de căldură (47 kcal la mol-gram de P_2O_5).

22. Mai jos confruntăm presiunile reziduale ale vaporilor de apă (în mm/col. de mercur la 25°) asupra unor deshidratanţi mai uzuali; cu cât aceste presiuni sunt mai mici, cu atât mai energic acţionează substanţa arătată:

$ZnCl_2$	$CaCl_2$	NaOH	H_2SO_4	KOH	P_2O_5
0,8	0,34	0,16	0,003	0,002	0,0001

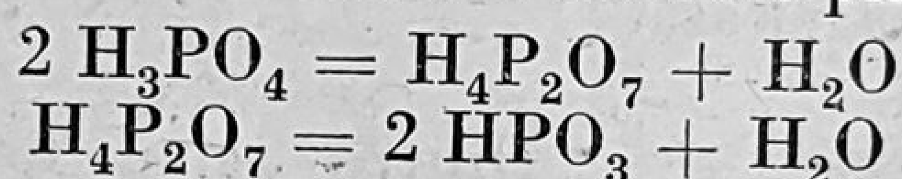
După cum se vede din confruntarea de mai sus, P_2O_5 întrece cu mult toate celelalte substanţe în ceea ce priveşte acţiunea deshidratantă.

Reacţia P_2O_5 cu apa duce la alipirea de molecule din H_2O şi în funcţie de numărul lor se pot avea următoarele forme de hidraţi:



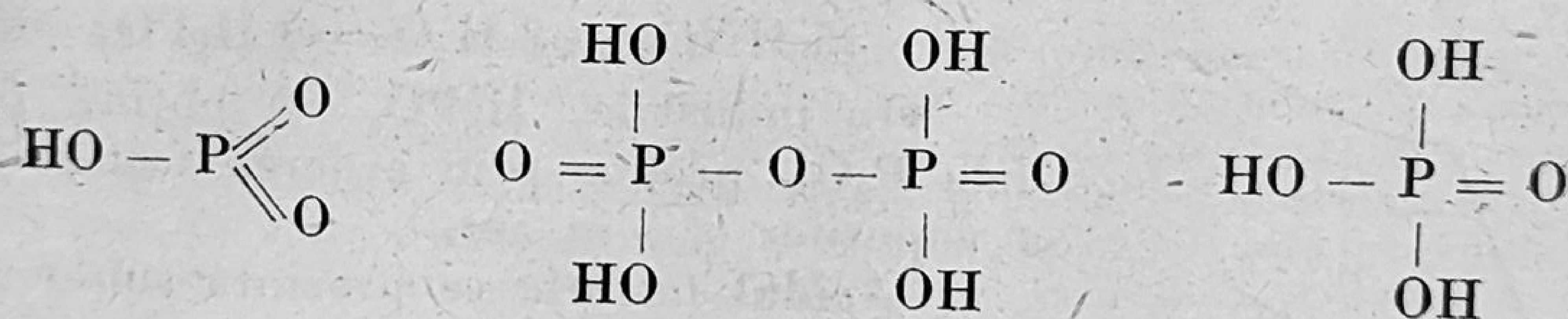
$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3 \text{ (acidul } \textit{meta}\text{fosforic)}$$
$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7 \text{ (acidul } \textit{piro}\text{fosforic)}$$
$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4 \text{ (acidul } \textit{orto}\text{fosforic)}$$

După cum se vede mai sus, acidul ortofosforic este cel mai bogat în apă, fiind numit de obicei, pur şi simplu, *acid fosforic*. Printr'o încălzire puternică, apa se desprinde şi se formează consecutiv formele piro şi meta, după reacţiile:



$$2\,H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$
$$H_4P_2O_7 = 2\,HPO_3 + H_2O$$

Invers, prin acţiunea apei asupra formei meta aceasta trece în forma piro şi apoi în orto. Deoarece această trecere are loc la rece, foarte încet, fiecare din acizii examinaţi reacţionează în soluţie ca o substanţă individuală. Mai jos sunt arătate formulele lor structurale:



23. *Acidul pirofosforic* se formează printr'o încălzire prelungită a acidului ortofosforic până la 250...260°. El se prezintă ca o masă sticloasă şi moale, uşor solubilă în apă. Trecerea inversă la ortohidrat are loc destul de încet la rece. Prin fierberea soluţiei, mai ales în prezenţa acizilor tari, trecerea devine simţitor mai rapidă.

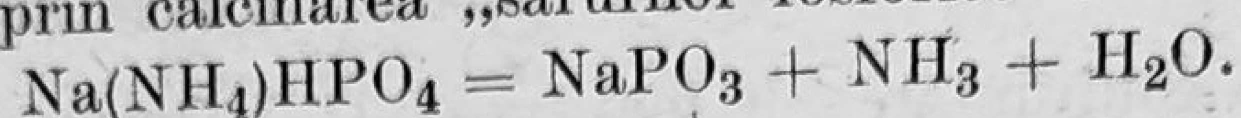
Acidul pirofosforic este tetrabazic, iar în privinţa facilităţii de disociere, primii doi hidrogeni ai săi se deosebesc mult de ceilalţi doi ($K_1 = 1 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-6}$, $K_4 = 6 \cdot 10^{-9}$). In privinţa sa se cunosc numai două serii de săruri, acide de tipul $M_2H_2P_2O_7$ şi neutre de tipul $M_4P_2O_7$ (în care M este un cation monovalent). Primele se disolvă de obicei bine în apă, iar soluţiile lor prezintă o reacţie uşor acidă. Dintre sărurile de tipul al doilea sunt solubile numai sărurile de Na şi K şi cele ale unor metale monovalente mai active. Soluţiile lor au o slabă reacţie bazică. Toate sărurile acidului pirofosforic sunt toxice.

24. Incălzit mai departe până la 400°, acidul pirofosforic se transformă treptat în *acid metafosforic*, care are înfăţişarea unei mase sticloase. El se obţine şi prin reacţia P_2O_5 cu o cantitate mică de apă. In soluţie acidul metafosforic leagă foarte încet apa (mai repede prin fierbere şi în prezenţa unor acizi tari), trecând în ortohidrat. Acidul metafosforic se topeşte cam la 40° şi sublimează aproximativ cam la 800° fără să se descompună. Atât acidul cât şi sărurile sale sunt întotdeauna mai mult sau mai puţin polimerizate, corespunzând adică formulei $(HPO_3)\,x$, unde $x = 2...6$. Dintre sărurile acizilor metafos-

forici se disolvă mai bine numai compuşii de Mg, Na, K şi ale altor metale monovalente mai active. Celelalte săruri sunt aproape insolubile în apă, dar sunt uşor solubile în HNO_3 şi de asemenea într'un exces de HPO_3 şi de săruri solubile ale acestuia.

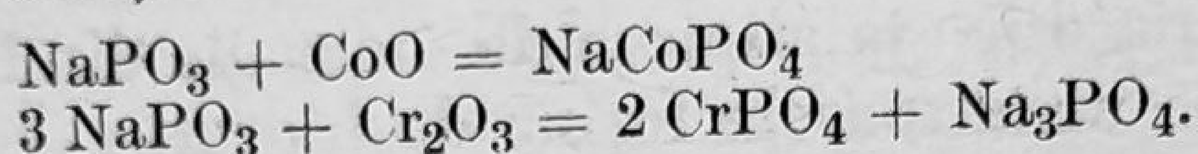
Practic mai important este hexametafosfatul de sodiu ($Na_6P_6O_{18}$), care poate fi obţinut prin încălzirea NaH_2PO_4 sau a $Na_2H_2P_2O_7$ până la 700°. Această sare leagă atât de trainic cationii metalelor bivalente (pe calea unei descompuneri şi substituiri parţiale), încât în soluţiile sale se disolvă chiar şi $BaSO_4$. Se întrebuinţează la desdurizarea apei, la îndepărtarea pietrei din cazanele de aburi şi de asemenea pentru a preveni coroziunea metalelor.

25. Pentru analiza chimică este importantă din punct de vedere practic formarea metafosfatului de sodiu, prin calcinarea „sărurilor fosforice" :



$$Na(NH_4)HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O.$$

Metafosfatul de sodiu topit reacţionează uşor cu oxizii metalelor, formând ortofosfaţii corespunzători, după ecuaţia :



$$NaPO_3 + CoO = NaCoPO_4$$
$$3\,NaPO_3 + Cr_2O_3 = 2\,CrPO_4 + Na_3PO_4.$$

Deoarece fosfaţii obţinuţi au deseori colori caracteristice, formarea lor este folosită uneori pentru găsirea metalului corespunzător.

26. Pentru diferenţierea acidului fosforic (orto) de acizii meta şi pirofosforic se folosesc reacţiile acestor acizi (şi a sărurilor lor) cu azotatul de argint. Acesta, în prezenţa ionului PO_4''' formează un precipitat *galben* de Ag_3PO_4, iar în prezenţa ionilor P_2O_7'''' şi PO_3' un precipitat *alb* al sării de argint respective. Ultimii doi acizi se deosebesc unul de celălalt prin acţiunea lor diferită asupra albuminei : acidul pirofosforic nu o coagulează, pe când cel metafosforic o coagulează.

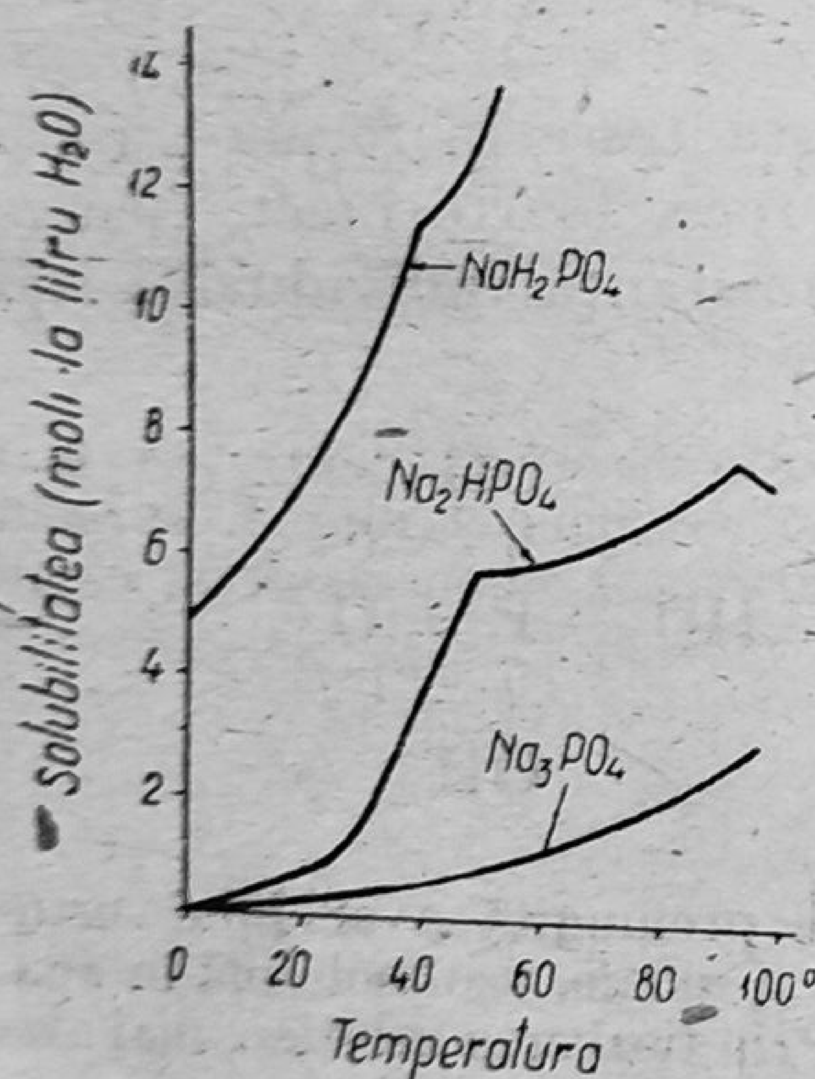
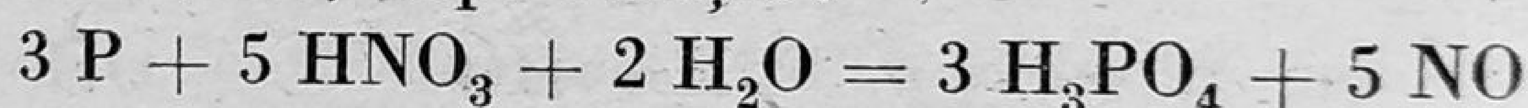


Fig. 192. — Solubilitatea fosfaţilor de sodiu.

Dintre acizii fosforului pentavalent are o importanţă practică mai mare *ortohidratul* (H_3PO_4). In stare pură el este cel mai lesne de obţinut prin oxidarea fosforului elementar cu acid azotic, după reacţia :



$$3\,P + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + 5\,NO$$

In industrie, H_3PO_4 se obţine pornind dela P_2O_5, produs prin arderea fosforului (sau a vaporilor săi) în aer.

Acidul fosforic se prezintă sub formă de cristale incolore, delicvescente şi care se topesc la 42°. In comerţ se găseşte de obicei sub forma unei soluţii apoase concentrate (70...85%) de consistenţa unui sirop dens. Cu apa, H_3PO_4 se amestecă în orice proporţii. In opoziţie cu mulţi alţi compuşi ai fosforului nu este toxic şi nu are proprietăţi oxidante.

Fiind un acid tribazic de tărie medie, H_3PO_4 poate să formeze trei serii de săruri, de exemplu :

Săruri acide { NaH_2PO_4 fosfat de sodiu *primar*
{ Na_2HPO_4 fosfat de sodiu *secundar*

Sarea neutră Na_3PO_4 fosfat de sodiu *terţiar*.

Toţi fosfaţii primari se disolvă bine în apă, iar dintre cei secundari şi

terțiari sunt solubili foarte puțini, în particular cei de Na (fig. 192). De obicei fosfații sunt incolori, așa cum este ionul PO_4'''.

Compușii acidului fosforic au variate utilizări practice în diferite ramuri de industrie (ceramică, textilă, etc.) și în medicină. Importanța lor pentru economia rurală este însă deosebit de mare. In particular aceasta se referă la fosfatul acid de calciu, de compoziție $Ca(H_2PO_4)_2$ care constitue baza îngrășămintelor de natură minerală conținând fosfor, *superfosfatul.*

27. Ionul PO_4^{3-}, conținut în fosfați, reprezintă un tetraedru regulat (d_{PO}=1,61 Å). Prin încălzire, fosfații primari trec cu eliminare de apă în *metafosfatul* respectiv. In aceleași condiții, fosfații secundari dau *pirofosfați*, iar cei terțiari rămân neschimbați. Cele expuse înfățișează cazurile generale. In cazul particular al unui cation volatil are loc prin calcinare descompunerea sării cu eliminarea acestui cation sau a produselor sale de descompunere. Astfel, de exemplu, prin calcinarea fosfatului terțiar mixt de magneziu și amoniu ($MgNH_4PO_4$), se formează pirofosfatul de magneziu $Mg_2P_2O_7$ cu eliminare de NH_3 și H_2O. Acest proces este folosit la determinarea cantitativă a acidului fosforic (ca și a magneziului).

28. Prezența unor semne vizibile de amfoteritate la acidul fosforic (K_1 = =$8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$) apar în reacția sa cu cel mai puternic acid cunoscut $HClO_4$. Reacția între ambele substanțe (în lipsa apei) are loc după ecuația:

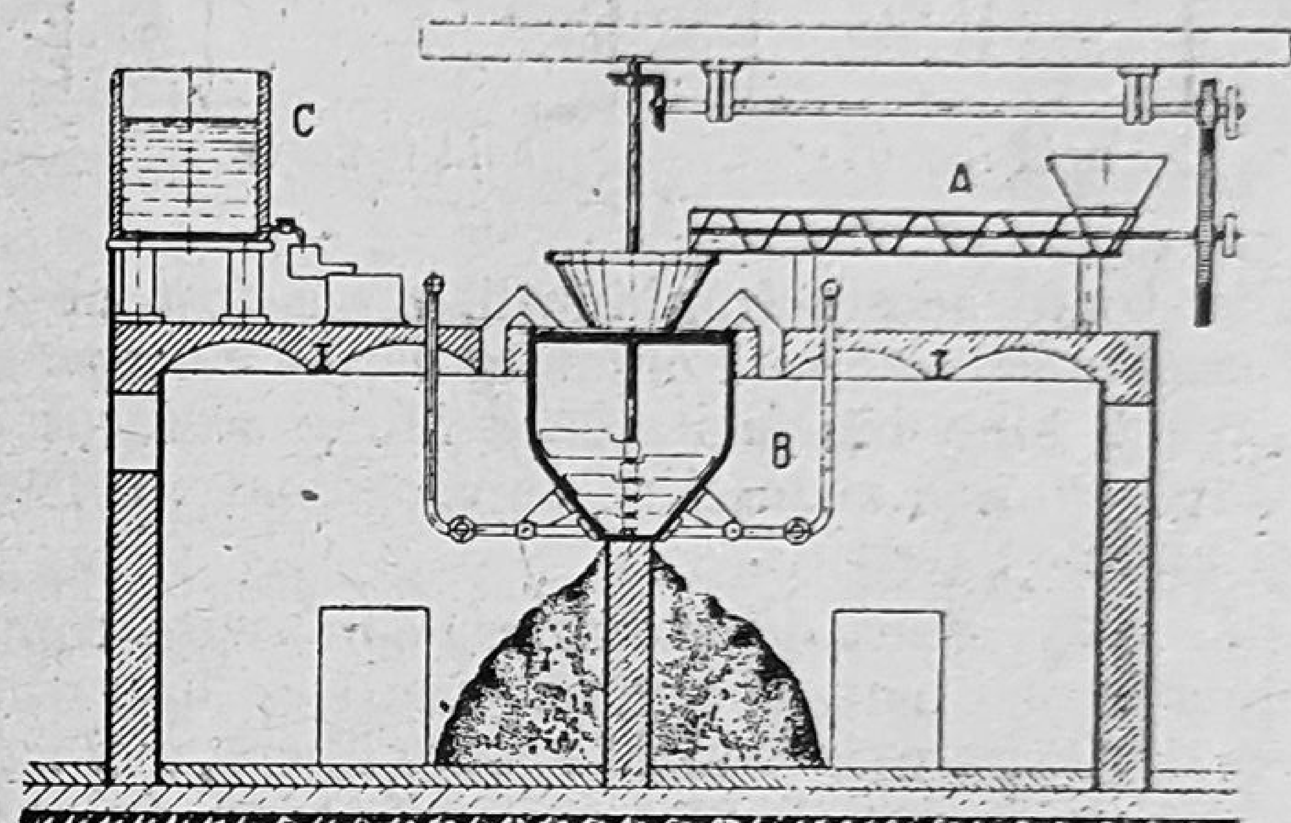
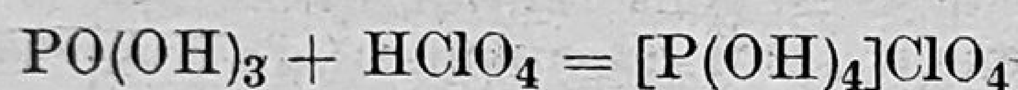


Fig. 193. — Schema fabricației superfosfatului.



$$PO(OH)_3 + HClO_4 = [P(OH)_4]ClO_4$$

compusul format, asemănător cu o sare, se prezintă ca o substanță cristalină incoloră, topindu-se cam la 47°.

29. In tehnică, superfosfatul se obține prin prelucrarea fosfaților naturali bine măcinați (sau a concentraților de apatit) cu acid sulfuric. Schema fabricării este indicată în fig. 193. Fosforitul măcinat se duce printr'un transportor (șnec) *A* în formă de șurub, spre cuptorul *B* înzestrat cu un malaxor. Acolo se introduce în același timp și acidul sulfuric (din cada *C*). După o amestecare desăvârșită masa umedă este introdusă într'o cameră situată sub cazan, unde are loc timp de câteva ore „coacerea" sa. După schema:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$$

se formează un amestec de fosfat primar și de sulfat de calciu, care după o nouă măcinare este apoi folosit direct ca îngrășământ (sub denumirea de superfosfat *simplu*). Ca urmare a bunei solubilități a lui $Ca(H_2PO_4)_2$ fosforul din el este asimilat ușor de către plante.

Un mare neajuns al îngrășământului citat este prezența balastului nefolositor $CaSO_4$. Pentru a se obține $Ca(H_2PO_4)_2$ liber de acesta (așa numitul superfosfat *dublu*) se separă mai întâi din fosforitul natural acidul fosforic, după ecuația:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,H_3PO_4 + 3CaSO_4 \downarrow$$

Separându-se astfel de $CaSO_4$ ce s'a depus ca precipitat, se tratează cu acest acid o nouă porție de fosforit:



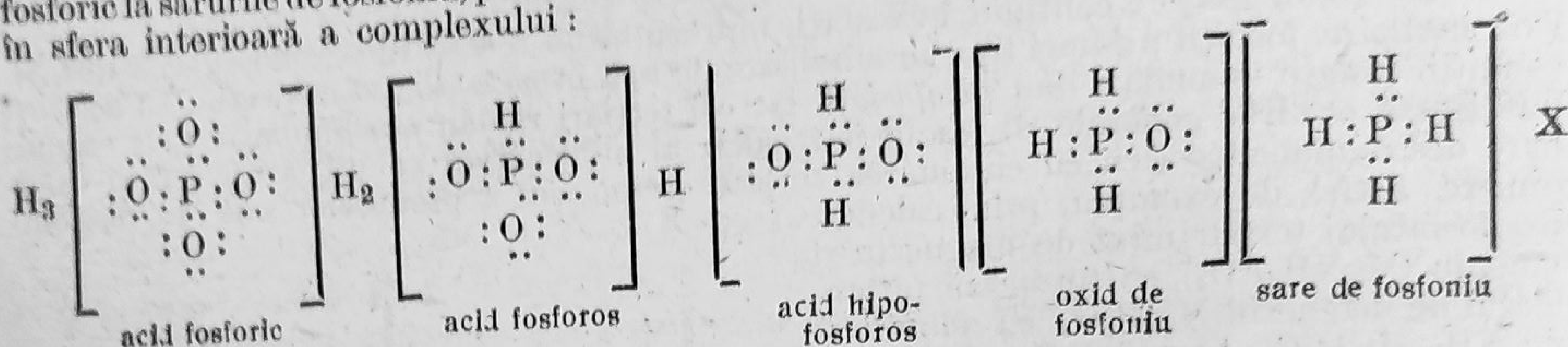
$$Ca(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 = 3\,Ca(H_2PO_4)_2$$

Uneori, în locul acesteia se neutralizează pur și simplu H_3PO_4 cu hidroxidul de calciu, precipitatul obținut ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) fiind de asemenea un bun îngrășământ. Pe multe soluri (care au caracter acid), fosforul este asimilat destul de bine de către plante, direct din fosforitul mărunt măcinat (așa numita *făină fosforitică*).

Pentru o concentrare ulterioară a elementelor necesare plantelor devine din ce în ce mai importantă prepararea de *îngrășăminte mixte* ce au luat repede o mare desvoltare. Cel mai important este așa zisul „*amofos*" [amestec de aproximativ 30% $NH_4H_2PO_4$ și

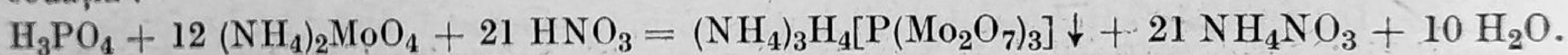
70% $(NH_4)_2HPO_4$], ușor de obținut printr'o reacție directă a amoniacului cu acidul fosforic. Fiecare tonă înlocuește trei tone de superfosfat simplu și o tonă de $(NH_4)_2SO_4$. Amestecul de amofos cu KNO_3 (așa numitul „*nitrofosc*") este deosebit de convenabil la întrebuințare, deoarece conține simultan toate elementele și cele mai necesare pentru îngrășarea plantelor: N, P și K. Producția totală de îngrășăminte de natură minerală (N, P și K) în U.R.S.S. a atins la începutul anului 1950 cantitatea de 5,1 milioane de tone.

30. Pentru a oglindi structura acizilor oxigenați ai fosforului, se potrivesc bine formulele complexe înfățișate mai jos, după Werner-Lewis, care arată limpede trecerea dela acidul fosforic la sărurile de fosfoniu, pe calea unei substituiri consecutive a oxigenului prin hidrogen, în sfera interioară a complexului:



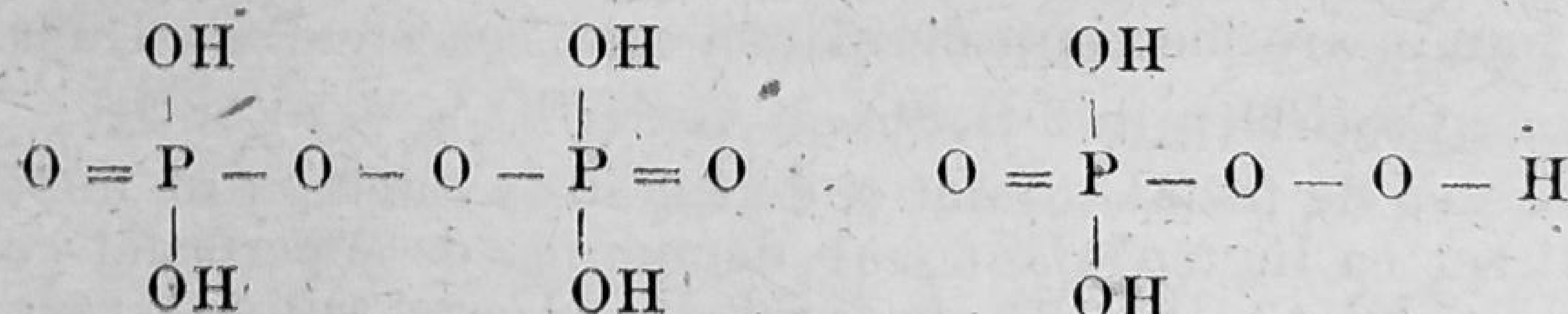
Din toate aceste combinații, nu a fost obținut în stare liberă decât oxidul fosfoniului, totuși unii compuși organici care-i corespund sunt cunoscuți. Formulele arătate demonstrează bine bibazicitatea acidului fosforos cât și monobazicitatea acidului hipofosforos. După cum se vede, cifra de coordinație a fosforului în toți compușii examinați este aceeași și anume: patru.

31. Sunt de asemenea cunoscute combinații ale fosforului având o cifră de coordinație mai mare și anume șase. Deși hidratul anhidridei fosforice de tipul $H_7PO_6(P_2O_5 + 7H_2O)$ nu există nici în stare liberă, nici sub formă de săruri, totuși produșii lui pot fi ușor obținuți, în aceștia însă oxigenii sunt înlocuiți cu radicalii acizi ai unor alți acizi, în speță MoO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, $W_2O_7^{2-}$. Acizii complecși de acest gen sunt numiți *heteropoliacizi*. Din acești compuși cu fosfor are importanță fosfomolibdatul de amoniu, de compoziție $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. Formarea acestei sări greu solubile și cu o coloare galbenă interesantă este des folosită în chimia analitică pentru căutarea H_3PO_4. Reacția are loc după ecuația:



$$H_3PO_4 + 12\,(NH_4)_2MoO_4 + 21\,HNO_3 = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_3]\downarrow + 21\,NH_4NO_3 + 10\,H_2O.$$

32. Pentru fosfor se cunosc doi *peracizi*: *perfosforic* $(H_4P_2O_8)$ și *monoperfosforic* (H_3PO_5), analogi prin constituția lor peracizilor respectivi ai sulfului, după cum se poate vedea din formulele structurale de mai jos:



Dintre aceștia, primul se formează prin reacția acidului pirofosforic cu H_2O_2 sau prin oxidarea electrolitică a fosfaților, iar al doilea prin reacția lui P_2O_5 cu H_2O_2. Atât acești acizi cât și sărurile lor, sunt puțin stabili și puțin studiați. Acidul monoperfosforic se caracterizează prin ușurința cu care oxidează compușii $Mn^{\cdot\cdot}$ până la $HMnO_4$.

33. In afară de peracizi se cunoaște de asemenea *peroxidul de fosfor* (P_2O_6), care ia naștere prin acțiunea unor descărcări obscure electrice asupra unui amestec de vapori de P_2O_5 și oxigen. Acest compus este o substanță violetă, stabilă în absența umidității și în condiții obișnuite, dar care se descompune cam la 130°. Cu apa, P_2O_6 dă acidul perfosforic.

34. Prin combinarea directă a fosforului cu sulful (prin încălzirea amestecului lor sau a soluției lor în sulfură de carbon), se obțin *sulfurile de fosfor*, dintre care cele mai importante sunt cele ce corespund în compoziție formulelor P_4S_3, P_4S_7 și P_2S_5. Formarea uneia sau alteia depinde de cantitățile relative ale ambelor elemente. Obținerea lor prin încălzire (într'o atmosferă de CO_2), e mai lesne când se pornește dela fosfor roșu, cel alb reacționând prea violent. Pe calea recristalizării lor (de exemplu în naftalină topită) pot fi separate toate trei sulfurile sub formă de cristale galbene compacte și care se topesc res-

pectiv la 172°, 310° şi 290°. Deocamdată o întrebuinţare practică (în fabricarea chibriturilor) o are numai P_4S_3.

Deşi punctele de fierbere ale sulfurilor examinate sunt foarte ridicate (resp. 408 523 şi 514°), prin încălzire şi în absenţa aerului ele fierb fără descompunere, iar densităţile vaporilor corespund formulelor înfăţişate mai sus. In raport cu primele două, aceeaşi situaţie are loc şi în soluţie, pe când pentru P_2S_5 s'a găsit, în sulfură de carbon, o greutate moleculară dublă. Ultima sulfură poate avea şi sub formă solidă două stări alotropice diferite. Cea mai stabilă dintre ele, colorată închis, este solubilă într'un grad însemnat în sulfură de carbon, fiind compusă probabil din molecula de P_4S_{10}. La temperaturi obişnuite şi în aer uscat, ele sunt deplin stabile, iar prin încălzire se inflamează (P_4S_3 chiar la 100°) şi ard. In prezenţa umidităţii P_4S_3 nu se modifică la temperaturi obişnuite, dar ultimele două sulfuri se descompun încet cu apa, cu punere în libertate de H_2S. In afara celor citate mai sus, este cunoscută (dar relativ puţină), o sulfură de compoziţie P_4S_5. Au fost obţinute de asemenea şi telururi şi seleniuri ale fosforului.

35. Pentru acizii oxigenaţi ai fosforului analogi compuşilor sulfuroşi, sunt cunoscute sărurile acizilor *tiofosforic* (H_3PS_4), *tiofosforos* (H_3PS_3), *tiohipofosforos* ($H_4P_2S_6$) ; aceştia se pot obţine cât mai uşor prin topirea unor cantităţi foarte precise de metale aferente, fosfor şi sulf. Aceşti compuşi, în majoritatea cazurilor coloraţi, pot fi adesea separaţi din aliajele lor, sub formă de cristale, cu puncte de fierbere determinate. Este interesant de observat că în formarea lor H_3PS_3 (în contrast cu H_3PO_3) joacă rolul de acid tribazic.

Majoritatea sărurilor studiate sunt insolubile în apă, iar cele solubile (sărurile de Na, K etc.) sunt descompuse lent de apă, cu eliminare de hidrogen sulfurat şi formare de compuşi de substituire ai sulfului cu oxigenul, de exemplu după seria :



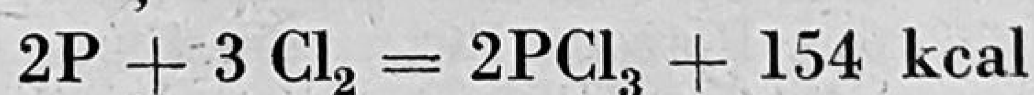
$$Na_3PS_4 \quad Na_3PS_3O \quad Na_3PS_2O_2 \quad Na_3PSO_3 \quad Na_3PO_4$$

Dintre membrii intermediari corespunzând seriei de *oxisulfuri de fosfor*, au fost obţinuţi în stare liberă $P_4S_4O_6$, galben deschis (punct de topire 102°, punct de fierbere 295°).

36. Se cunosc de asemenea mulţi produşi de substituire ai grupelor hidroxilice în acizii oxigenaţi ai fosforului cu grupa aminică ($-NH_2$) sau cu grupa iminică ($=NH$). In speţă au fost obţinuţi acizii *amidofosforic* $NH_2PO(OH)_2$ şi $(NH_2)_2PO(OH)$, prezentându-se sub aspectul unor substanţe cristaline incolore şi care se disolvă uşor în apă. Primul dintre aceşti acizi este bibazic, pe când al doilea poate fi chiar pentabazic (pe seama substituirii cu un metal nu numai a hidrogenilor hidroxilici, ci şi a celor amoniacali). Pentru ambii acizi sunt mai caracteristice sărurile lor greu solubile de argint.

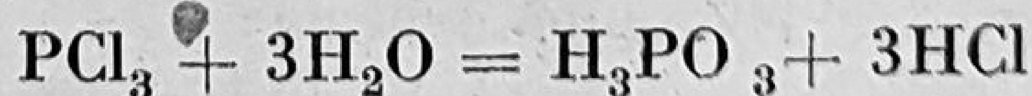
Combinaţiile *halogenate* ale fosforului se formează pe calea reacţiei directe a elementelor, având loc de obicei cu mare energie. Halogenurile de tipul $PHal_3$ şi $PHal_5$ sunt cunoscute pentru toţi halogenii (în afară de PJ_5), însă importanţa practică o au dintre ei, numai produşii clorului.

Triclorura de fosfor (PCl_3) se prepară prin acţiunea clorului uscat asupra fosforului în exces. Acesta din urmă se aprinde astfel dela sine, arzând cu flacără galben deschis, după ecuaţia :



$$2P + 3\,Cl_2 = 2PCl_3 + 154 \text{ kcal}$$

Triclorura de fosfor este un lichid incolor, care fierbe la 75° şi se solidifică la −94°. In aer umed PCl_3 fumegă puternic, iar cu apa reacţionează energic, după ecuaţia :



$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

devenind astfel *cloranhidrida acidului fosforos.*

Prin acţiunea unui exces de clor asupra lui PCl_3 se formează uşor cristale incolore de pentaclorură de fosfor (PCl_5), distilând la 159° :

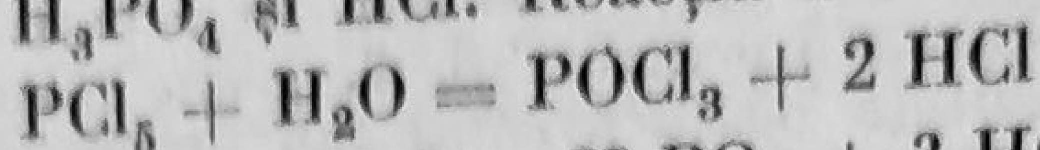


$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5 + 30 \text{ kcal}$$

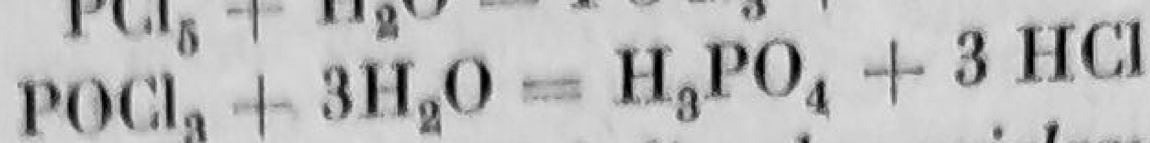
După cum se vede din ecuaţie, această reacţie este reversibilă, iar echilibrul ei depinde, în conformitate cu principiul lui Le Chatellier, şi de temperaturi şi de

presiune. In condiții obișnuite, ea este aproape complet deplasată spre dreapta, iar peste 300^0, spre stânga.

PCl_5 fiind cloranhidrida acidului fosforic este complet descompus de către apă, cu formare de H_3PO_4 și HCl. Reacția are loc în două stadii :



$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2\,HCl$$



$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3\,HCl$$

Produsul intermediar obținut din primul din ele, *oxiclorura de fosfor*, ($POCl_3$), este în stare liberă, un lichid incolor, fierbând la 104^0 și solidificându-se la $+\,1^0$. La fel cu ambele cloruri ale fosforului el are întrebuințări în sintezele diferitelor substanțe organice. Vaporii celor trei compuși sunt toxici.

37. Structura spațială a halogenurilor $PHal_3$ corespunde unei piramide triunghiulare cu atomul P în vârf. Unele proprietăți ale acestor halogenuri sunt puse spre comparare mai jos (cu polaritatea după determinări făcute în soluții).

Substanța	Căldura de formare kcal	Datele în ceea ce privește structura		Lungimea dipol. (Å)	In condiții obșnuite	Temperatura de topire (°C)	Temp. de fierbere (°C)
		d_{PF} (Å)	α				
PF_3	—	1,52	104°	—	gaz incolor	— 152°	—101°
PCl_3	77	2,00	101°	0,23	lichid incolor	— 94°	+ 75°
PBr_3	45	2,23	100°	0,12	,, ,,	— 40°	173°
PJ_3	11	2,52	98°	0,00	cristale roșii	+ 61°	

Se cunosc de asemenea halogenuri mixte de tipul $PHal_3$, ca de exemplu PF_2Cl (temp. de topire — 165°, temp. de fierbere — 47°). Toate aceste combinații se descompun cu apa, cu formarea acizilor halogenați respectivi și a acidului fosforos.

38. Dintre halogenurile $PHal_5$ nu este cunoscut produsul iodurat. Pentafluorura de fosfor este un gaz incolor (temp. de topire — 94°, de fierbere — 85°), pentabromura este o substanță solidă (temp. de topire 106°) cunoscută sub două forme : roșu și galben deschis.

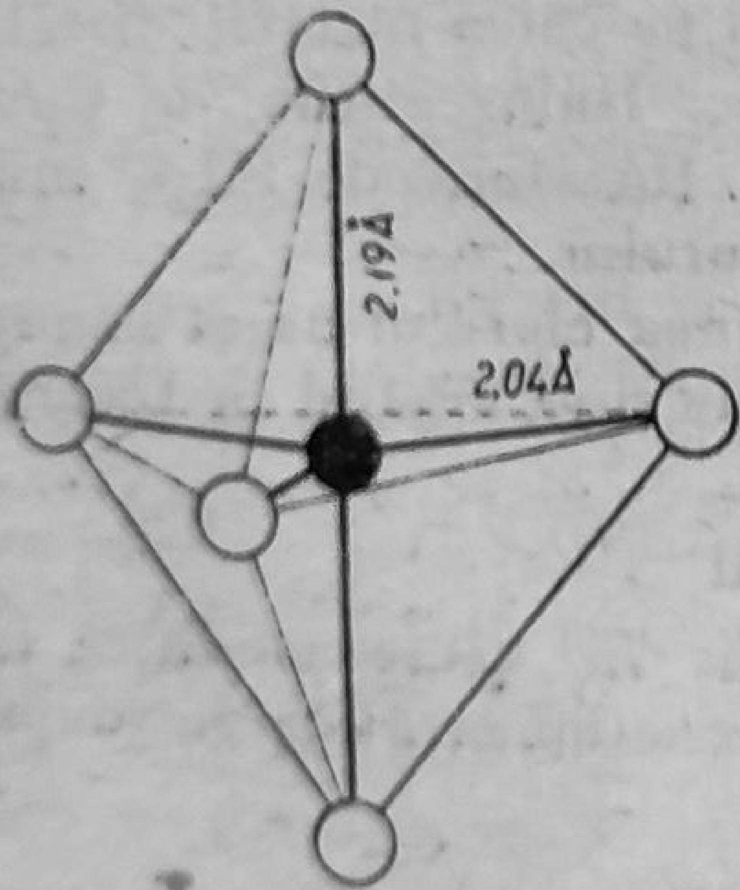
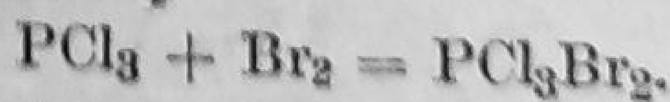


Fig. 194. — Structura moleculei PCl_5.

Halogenurile studiate au, în stare de vapori, structurile în forma unei duble piramide triunghiulare. Structura PF_5 este simetrică $d_{PF} = 1{,}57$ Å), pe când în cazul PCl_5 ea este puțin denaturată (fig. 194). Trei atomi de clor sunt situați față de fosfor mai aproape decât ceilalți doi. Rețeaua PCl_5 cristalin este constituită din ioni de $[PCl_4]^+$ și $[PCl_6]^-$, iar a lui PBr_5 cristalin, din ioni de $[PBr_4]^+$ și Br^-.

39. In afară de compușii unui halogen oarecare, se cunosc și halogenuri mixte $PHal_5$, formându-se de exemplu, după schema :



$$PCl_3 + Br_2 = PCl_3Br_2.$$

La fel pot fi obținute combinații ca de exemplu PF_3Cl_2 și PF_3Br_2. Stabilitatea acestor halogenuri mixte este de obicei mai mică decât a celor normale și prin încălzire ele trec în acestea din urmă, de exemplu după schema :



$$5\,PF_3Cl_2 = 3\,PF_5 + 2\,PCl_5.$$

Pentru realizarea acestei treceri este necesară o temperatură de 200°, pe când în cazul lui PF_3Br_2 ea are loc chiar la + 15°.

40. Pentru toate halogenurile fosforului este deosebit de caracteristică tendința foarte puternică pentru *reacții de adiție*. Din punct de vedere al valenței unor molecule suplimentare de halogeni, aceasta duce de obiceiu, pe calea unei adiții la halogenura deja saturată, la o formare ușoară de compuși, de formule: PCl_3Br_4, PCl_3Br_8, PCl_2Br_7, PBr_7 etc. O combinație de acest fel, mai bogată în halogeni, este PCl_3Br_{18}, roșu. Unele din aceste substanțe sunt foarte stabile; de exemplu PCl_3Br_8, punct de topire + 25°, cristalizând în formă de ace cafenii, distilă la 290° fără a se descompune.

Dintre ceilalți compuși de același fel, sunt cunoscuți $PCl_3 \cdot 5\,NH_3$, $PCl_5 \cdot 8\,NH_3$, $PBr_5 \cdot 9\,NH_3$, $PCl_5 \cdot N_2O_4$, $2\,PCl_5 \cdot SeCl_4$, $PCl_5 \cdot MoCl_4$, etc. Unele (de exemplu, $PCl_3 \cdot 5\,NH_3$) pot exista numai la temperaturi joase, altele sunt dimpotrivă foarte stabile. De exemplu $PCl_5 . 8\,NH_3$ se descompune abia la 175°.—

41. Pe când toți produșii de adiție de mai sus, la halogenurile fosforului, sunt descompuși mai mult sau mai puțin de către apă, sărurile acidului complex *fosfofluorhidric* (HPF_6) suportă chiar o fierbere îndelungată cu bazele și sunt descompuși numai de acizi tari. Insuși HPF_6 se formează laolaltă cu alți doi acizi fluorofosforici $H_2(PO_3F)$ și $H(PO_2F_2)$, dacă introducem P_2O_5 în HF de 40% sau prin încălzire de P_2O_5 cu NH_4F la 135°. Toți acești trei acizi sunt cunoscuți numai în soluții și sunt atât de puternici, încât sărurile lor (de obicei incolore), dau o reacție neutră cu metalele active, la turnesol. Dintre aceștia, produșii lui $H[PO_2F_2]$ și HPF_6 sunt foarte asemănători, în ceea ce privește solubilitatea, cu sărurile lui $HClO_4$, iar compușii lui $H_2[PO_3F]$ cu sărurile lui H_2SO_4.

42. Oxidarea PCl_3 de către oxigenul din aer până la $POCl_3$ poate fi considerată cu o manifestare particulară a caracterului nesaturat a PCl_3. In condiții obișnuite, această reacție are loc extrem de încet, dar poate fi remarcabil accelerată prin înlocuirea oxigenului cu ozon, sau prin prezența unui catalizator încălzit (negrul de platină). Și mai energic, cu explozie, are loc formarea de POF_3 gazos în condiții obișnuite (temp. de topire — 39°, de fierbere —40°), în cazul când se dă reacției un impuls inițial, producându-se o scânteie electrică în amestecul PF_3 și O_2. Analogul bromurat al oxiclorurei de fosfor $POBr_3$ (temp. de fierbere 192°), este relativ nestabil și se descompune treptat sub acțiunea luminii. Iodura respectivă este necunoscută. Dintre oxihalogenurile mixte este mai interesantă POFClBr (temp. de fierbere 80°).

Dintre produșii sulfuroși ai tipului citat, se cunoaște, împreună cu $PSCl_3$, galben deschis (temp. de topire — 36°, temp. de fierbere + 125°) și $PSBr_3$ incolor (temp. de topire + 37° și de fierbere 206°) PSF_3, incolor (temp. de topire — 141°, de fierbere — 57°); este interesant prin faptul că se aprinde dela sine în aer.

Pentru obținerea oxiclorurii de fosfor este comodă folosirea reacției dintre PCl_5 și P_2O_5 după ecuația:



$$3\,PCl_5 + P_2O_5 = 5\,POCl_3.$$

Pe scară industrială poate fi obținută prin acțiunea unui amestec de CO + Cl_2 asupra lui $Ca_3(PO_4)_2$ la 340° (Budnikov și Silov, 1924), sau prin acțiunea clorului asupra unui amestec de $Ca_3(PO_4)_2$ și cărbune la 750° (Rojdestvenschi 1934). Asemenea halogenurilor de fosfor, oxiclorura sa se caracterizează printr'o înclinare puternic manifestată pentru reacții de adiție.

43. In afară de halogenurile citate mai sus se cunosc pentru fosfor, clorura și iodura de formulă generală P_2Hal_4. Prima din aceste combinații (P_2Cl_4) se formează prin acțiunea descărcărilor obscure electrice asupra unui amestec de vapori de PCl_3 și hidrogen. Este un lichid incolor (temp. de topire — 28°, de fierbere 180°), descompunându-se încet chiar în condiții obișnuite. Iodura corespunzătoare (P_2J_4) formează cristale portocalii, care se topesc la 125° (cu descompunere).

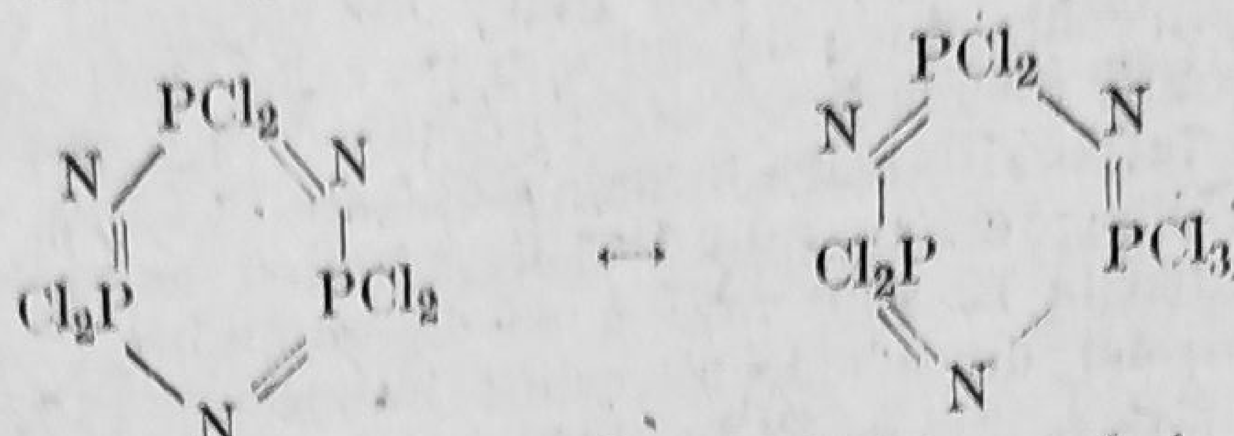
44. Prin încălzirea lui PCl_5 cu NH_4Cl, sub presiune, după reacția:



$$nNH_4Cl + nPCl_5 = 4\,nHCl + (NPCl_2)_n,$$

se formează un amestec de *cloruri de fosfonitril*, din care pot fi separate pe calea distilării fracționate combinații individuale de acest tip. Membrii seriei cu $x = 3...6$ sunt substanțe cristaline (temp. de fuziune 114, 124, 41, 91°), iar $(NPCl_2)_7$ este un lichid cu temperatura de solidificare — 18°. Toate fosfonitrilclorurile sunt incolore, insolubile în apă, dar se disolvă bine în solvenți organici. Incălzite până la temperaturi cuprinse între 250...350°, ele sunt polimerizate și dau naștere unei mase elastice transparente, insolubile în solvenți neutri și care se umflă puternic în benzen. Din contra, încălzirea acestei mase peste 350° duce la polimerizarea ei, fără schimbarea compoziției.

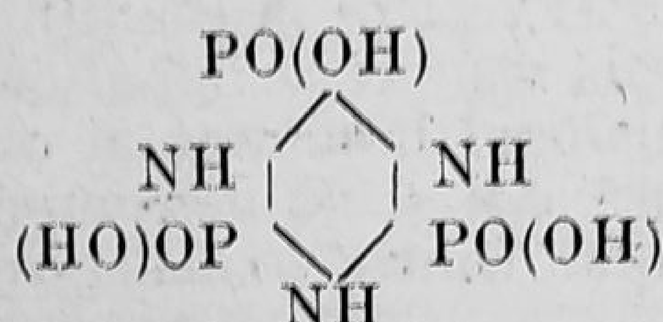
Structura celei mai simple fosfonitrilcloruri corespunde schemei de rezonanță de mai jos:



cu distanțele d_{NP} = 1,65 Å și d_{PCl} = 1,97 Å. Și ceilalți membri ai seriei au în principiu o structură ciclică analoagă.

Din punct de vedere chimic fosfonitrilclorurile se caracterizează prin stabilitatea lor în raport cu acțiunea apei, acizilor și bazelor. Acest lucru este condiționat, după cât se pare, în primul rând de faptul că ei nu se umectează în apă. Intr'o soluție eterică, pusă în reacție cu apa, are loc treptat substituirea atomilor de clor cu grupe aminice. Se cunosc de asemenea (fiind însă mai puțin studiați), unii analogi bromurați și fluorurați ai combinațiilor examinate. Dintre aceștia $(NPBr_2)_3$ reprezintă o substanță cristalină incoloră (cu temperatura de topire 190°), iar fluoroclorurile de compoziție $P_4N_4Cl_2F_6$ (temp. de topire — 12°, de fierbere 106°) și $P_4N_4Cl_4$ (temp. de topire — 25° și de fierbere 130°), sunt lichide incolore.

45. Ca produse finale de reacție ale hidrolizei fosfonitrilclorurilor în soluțiile lor eterice cu apa, avem *acizii metafosfinici* respectivi $[HNPO(OH)]n$, cunoscuți pentru membrii șirului cu n = 3...6. Toți reprezintă substanțe cristaline incolore, mai mult sau mai puțin solubile în apă. Constituția lor se exprimă prin formule ciclice de tipul (pentru acidul trimetafosfinic):

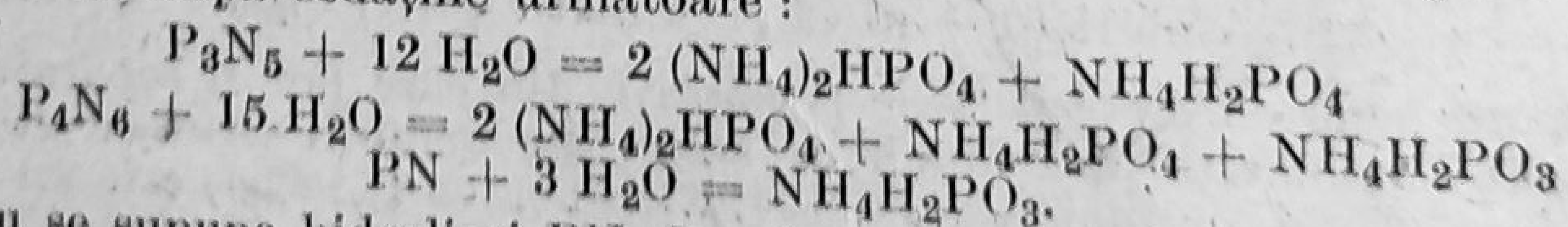


Este caracteristic pentru acizii metafosfinici substituirea lor cu metale numai pentru halogenii din grupele hidroxilice. Totuși într'un mediu amoniacal ei pot fi înlocuiți de către argint și hidrogeni imidici. Asemenea acizilor, sărurile lor sunt de obicei incolore și solubile în apă. Acizii liberi în soluții sunt supuși treptat descompunerii hidrolitice, cu formare, în ultima analiză, de fosfat de amoniu, cu care prilej cel mai stabil membru al șirului se dovedește a fi acidul tetrametafosfinic.

46. Reacția amoniacului cu PCl_5 la temperaturi ridicate duce la formarea unui produs alb, amorf, de compoziție PN_3H_4, probabil $P(NH)_2NH_2$, care prin încălzire sub vacuum la 400° poate fi trecut în așa zisul „*fosfam*", $PN_2H(N \equiv P = NH)$. Acesta reprezintă o pulbere albă, insolubilă în apă, baze și acizi.

Incălzirea fosfamului sub vacuum la temperaturi mai înalte de 400°, este însoțită de desprinderea amoniacului cu formarea *nitrurii* incolore a *fosforului pentavalent* P_3N_5. Printr'o încălzire continuată până la 700° și mai sus se ajunge la descompunerea sa în nitrură galbenă (la 700°) sau cafeniu-roșcată (mai sus de 700°) a fosforului trivalent (PN) și în azot liber. Peste 800° PN se descompune la rândul său în elemente. Ambele nitruri ale fosforului sunt deplin stabile în raport cu apa, bazele și acizii.

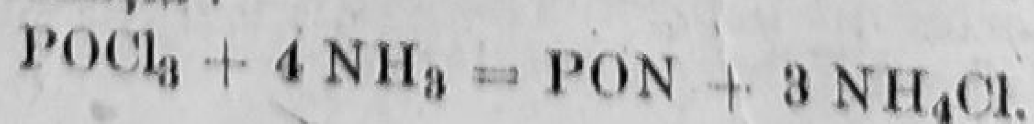
47. In afară de cele examinate mai sus există, după cât se pare, o nitrură a fosforului de compoziție P_4N_6, care se formează prin încălzirea produselor reacției PCl_3 cu amoniacul lichid. Spre deosebire de P_3N_5 (și PN) această nitrură incoloră se inflamează dela sine în aer. Mai sus de 750° ea trece în PN. Hidroliza celor trei nitruri (la temperaturi înalte și sub presiune), are loc după ecuațiile următoare:



$$P_3N_5 + 12\,H_2O = 2\,(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4$$
$$P_4N_6 + 15\,H_2O = 2\,(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4 + NH_4H_2PO_3$$
$$PN + 3\,H_2O = NH_4H_2PO_3.$$

Deosebit de greu se supune hidrolizei PN. După cum rezultă din ecuația hidrolizei, P_4N_6 reprezintă o nitrură mixtă a fosforului pentavalent și trivalent.

48. Prin introducerea sub formă de picături de $POCl_3$ în amoniac lichid are loc o reacție violentă, după ecuația:



$$POCl_3 + 4\,NH_3 = PON + 3\,NH_4Cl.$$

Oxinitrura de fosfor formată prin această reacție se prezintă ca o pulbere albă, amorfă, insolubilă în vreun solvent obișnuit, infuzibilă, nevolatilă și care nu se modifică prin încălzire până la 750°. Peste această temperatură $(PON)x$ se descompune încet în P_2O_5 și $(PN)x$. Abia la 1000° se ajunge la descompunere totală, dar sub presiune scăzută.

49. La fel cu azotul, fosforul străbate în natură un ciclu precis de transformări. La formarea scoarței terestre o parte a fosforului era probabil legată de metale, iar fosfurile obținute au intrat în compoziția straturilor mai adânci ale scoarței pământului. O altă parte s'a combinat cu oxigenul, trecând în P_2O_5; această anhidridă acidă, în reacție cu oxizii metalelor, a dat naștere unui număr de minerale; în majoritate acestea au inclus și alți oxizi acizi. Astfel de minerale fosforice sau mixte s'au descompus treptat în epocile geologice ce au urmat și sub acțiunea apei și a gazului carbonic, au eliminat parțial sărurile solubile ale acidului fosforic.

Ultimele au jucat, de bună seamă, un rol însemnat în apariția celor mai simple organisme vii. Desvoltarea ulterioară a învelișului vegetal a dus la extragerea sărurilor de fosfor din sol, cu formare de substanțe albuminoide complexe, conținând fosfor. Fosforul conținut în hrana lor vegetală nimerind în organismul animalelor, era asimilat, iar după moartea animalelor cât și a plantelor resturile acestora reintrau în sol, unde se descompuneau treptat cu formare finală de săruri ale acidului fosforic. Astfel că tot ciclul fosforului în natură poate fi exprimat printr'o schemă totală foarte simplă:

P din sol ⇄ P din albumine.

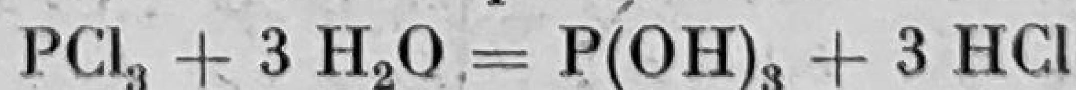
Solul, prin urmare, recapătă exact fosforul extras din el. Deoarece, pe de altă parte, sărurile fosforice sunt reținute trainic și nu sunt aproape deloc luate de ape, conținutul în fosfor, într'o porțiune sau alta a suprafeței terestre, ori nu se schimbă deloc în cursul desfășurării proceselor naturale de-a-lungul vremii, ori se schimbă, însă într'o proporție cu totul neînsemnată.

Activitatea conștientă a omului aduce totuși o corectare esențială în acest bilanț. In creșterea lor, plantele de cultură, mai jos înfățișate ca exemplu, extrag din sol următoarele cantități medii de fosfor (kg P_2O_5 la t).

Secară de toamnă		Grâu de primăvară		Cartofi		Sfeclă de zahăr	
Boabe	Paie	Boabe	Paie	Tuberculă	Frunză	Rădăcină	Frunză
8,5	2,5	8,5	2	1,5	1,5	1	1

Rezultatul este că în fiecare an recoltele din lumea întreagă scot de pe câmpii cam 10 milioane tone de acid fosforic. Intru cât aproape că nu există surse naturale pentru o completare a solului cu combinații de ale fosforului, „foamea de fosfor", care se desvoltă treptat în el, devine mult mai acută decât foamea de azot.

§ 6. **Hidroliza.** Reacția dintre PCl_3 și apă, folosită adeseori pentru obținerea acidului fosforos, are loc după schema:



$$PCl_3 + 3\,H_2O = P(OH)_3 + 3\,HCl$$

ce poate servi ca un bun exemplu de *hidroliză* (V, § 6), ea având loc aci complet din punct de vedere practic.

In general, se numește hidroliză *descompunerea prin substituire a substanțelor cu apa*. In acest caz are loc deplasarea echilibrului disocierii apei:



$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

pe socoteala combinării unuia din ionii ei (sau a amândurora) cu ionii substanței disolvate și duce la formarea unui compus puțin disociabil sau greu

disociabil. Deoarece, în practică, ne întâlnim mai des cu hidroliza sărurilor, vom examina mai jos cazul care se referă în special la ele.

1. Studiind alte sisteme posibile în afară de acel apos, trebue să privim hidroliza ca un caz particular al „*solvatării*”, adică în general ca *descompunere și substituire dintre substanța disolvată și solvent.*

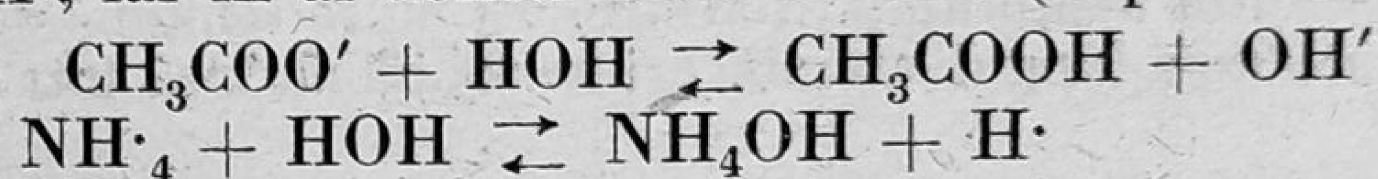
La disolvarea unei sări formate de către o bază tare și de către un acid tare (de exemplu $NaNO_3$), echilibrul de disociere al apei oarecum esențial nu se deplasează, deoarece ionii sării examinate nu pot forma compuși puțin disociabili cu ioni de H· și OH'. De aceea în sistemul :



$$NaNO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + HNO_3$$

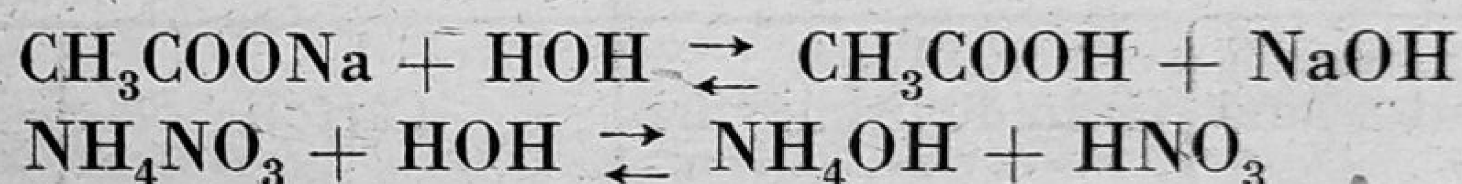
singura combinație puțin disociabilă rămâne apa însăși. Ca urmare, echilibrul reacției este aproape complet deplasat spre stânga, adică hidroliza lui $NaNO_3$ nu are loc practic, iar în soluție nu va exista un exces apreciabil de ion H· și nici de ioni OH'.

Altă situație are loc la disolvarea sării unei baze tari cu un acid slab (de exemplu CH_3COONa) sau invers (de exemplu NH_4NO_3). In primul caz se va lega parțial ionul de H·, iar în al doilea ionul de OH' după ecuațiile :



$$CH_3COO' + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH'$$
$$NH_4^{\cdot} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^{\cdot}$$

Deoarece și CH_3COOH și NH_4OH sunt mult mai disociabili decât apa, ambele echilibre sunt puternic deplasate spre stânga. De aceea și hidroliza sărurilor după schemele :



$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$
$$NH_4NO_3 + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HNO_3$$

are loc doar într'un grad neînsemnat. Totuși prima soluție conține un exces oarecare de ioni OH', iar a doua de ioni H·.

2. Concentrația ionilor de hidrogen în apă, corespunzând hidrolizei sărurilor date, cu un cation monovalent și anion monovalent, poate fi calculată după următoarele formule aproximative :

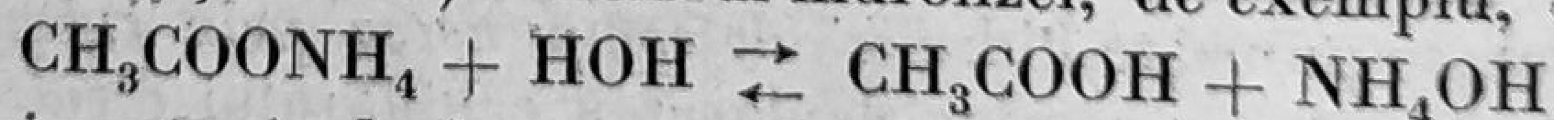
baza puternică, acid slab — bază slabă, acid puternic

$$[H^{\cdot}] \approx \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{HX}}{C}} \qquad (H^{\cdot}) \approx \sqrt{\frac{C \cdot K_W}{K_{MOH}}}$$

unde K_W este produsul ionic al apei (la o temperatură dată) ; C este concentrația normală a sării, K_{HX} constanta de disociere a acidului slab și K_{MOH}, a bazei slabe. De exemplu pentru CH_3COONa în soluție decinormală la 22°, avem :

$$[H^{\cdot}] \approx \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-18}} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$$

Evident că dacă ambele substanțe care formează sărurile sunt puțin disociabile, (atât baza cât și acidul) echilibrul hidrolizei, de exemplu, după schema :

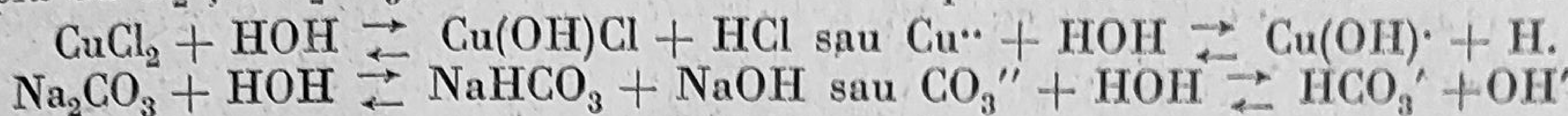


$$CH_3COONH_4 + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

trebue să fie mai puternic deplasat spre dreapta, cu alte cuvinte hidroliza sărurilor formate de către baze slabe și acizi slabi va fi, în general vorbind, mai mare decât în cazul în care este puțin disociabilă numai una dintre substanțele inițiale.

Reacția soluțiilor unor astfel de săruri depinde de tăria relativă a acidului și a bazei. In cazul particular al egalității lor în această privință, ea poate fi și neutră, ceea ce are loc, de exemplu în hidroliza CH_3COONH_4. Astfel că reacția neutră a soluției unei sări nu dovedește prin ea însăși absența hidrolizei acesteia.

In practică ne întâlnim mai des cu hidroliza sărurilor cuprinzând în constituția lor un ion polivalent al componentului slab (acid sau bază) și ioni monovalenți ai celui tare. Ca rezultat al hidrolizei unor astfel de combinații, de exemplu $Cu\,Cl_2$ și Na_2CO_3, se formează de obicei respectiv săruri bazice sau acide.



$$CuCl_2 + HOH \rightleftarrows Cu(OH)Cl + HCl \text{ sau } Cu^{\cdot\cdot} + HOH \rightleftarrows Cu(OH)^{\cdot} + H^{\cdot}$$
$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH \text{ sau } CO_3'' + HOH \rightleftarrows HCO_3' + OH'$$

Hidroliza acestor săruri nu poate merge de obicei mai departe decât până la formarea unei baze slabe libere sau a acidului, din cauza acumulării în soluție a ionilor corespunzători sau OH'. Excepție fac acele cazuri în care proprietățile bazice (sau acide) ale componentului polivalent se manifestă extrem de slab. De aici fac parte, în special, anhidridele halogenate de tipul SO_2Cl_2, PCl_3, etc., ale căror hidroliză are loc practic până la capăt.

3. Mai jos sunt confruntate (din punctul de vedere al reacției soluției și caracterul produselor obținute), cazuri izolate posibile în hidroliza sărurilor. La baza comparației sunt luate pe de o parte tăria acizilor cât și a bazelor respective, iar pe de altă parte felul sării în raport cu valența cationului și anionului.

I. *O bază tare și un acid slab.* Reacția soluției este *bazică*. Independent de valența cationului și anionului, pot surveni următoarele cazuri speciale:

a) *Atât cationul cât și anionul sunt monovalenți.* Rezultatul hidrolizei este un acid liber și o bază liberă:



$$NaCN + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCN$$

sau în ioni



$$CN' + H_2O \rightleftarrows HCN + OH';$$

b) *Cationul este monovalent, anionul polivalent.* Acesta este un caz mai tipic. Se formează ca rezultat al hidrolizei săruri acide și baza liberă. Ca exemplu:



$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH \quad \text{sau} \quad PO_4''' + H_2O \rightleftarrows HPO_4'' + OH'$$

La o cantitate mai mare de apă, hidroliza continuă parțial:



$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaH_2PO_4 + NaOH \quad \text{sau} \quad HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4' + OH'.$$

Nu se ajunge totuși până la formarea unui acid slab liber, din cauza acumulării în soluție a bazei libere (ioni de OH').

c) *Cationul este polivalent, iar anionul monovalent.* Un caz relativ rar. Ca rezultat al hidrolizei se formează aci o sare bazică și acidul liber. Totuși reacția soluției este bazică, deoarece sunt mai mulți ioni de OH' ai sării bazice (formată de către o bază puternică) decât ioni de H· ai acidului slab. Exemplu:



$$Ba(CN)_2 + H_2O \rightleftarrows Ba(OH)CN + HCN \quad \text{sau} \quad CN' + H_2O \rightleftarrows HCN + OH';$$

d) *Atât cationul cât și anionul sunt polivalenți.* Acest caz nu se întâlnește în practică, deoarece combinațiile referitoare sunt insolubile în apă.

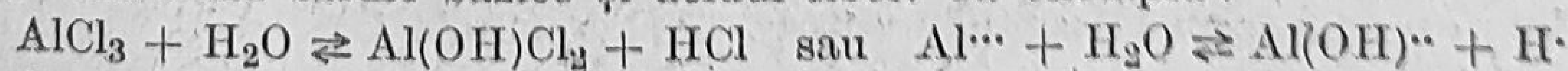
II. *O bază slabă și un acid tare.* Reacția soluției este *acidă*:

a) *Cationul și anionul sunt monovalenți.* Ca rezultat al hidrolizei se formează o bază liberă și acidul liber. Exemplu:



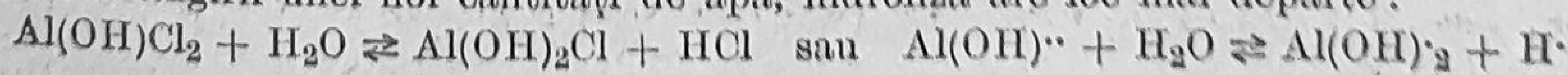
$$NH_4NO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HNO_3 \quad \text{sau} \quad NH_4^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^{\cdot};$$

b) *Cationul este polivalent, iar anionul monovalent.* Caz mai tipic. Ca rezultat al hidrolizei se formează săruri bazice și acidul liber. Ca exemplu:



$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)Cl_2 + HCl \quad \text{sau} \quad Al^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

In cazul adăugirii unei noi cantități de apă, hidroliza are loc mai departe:



$$Al(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2Cl + HCl \quad \text{sau} \quad Al(OH)^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^{\cdot} + H^{\cdot}$$

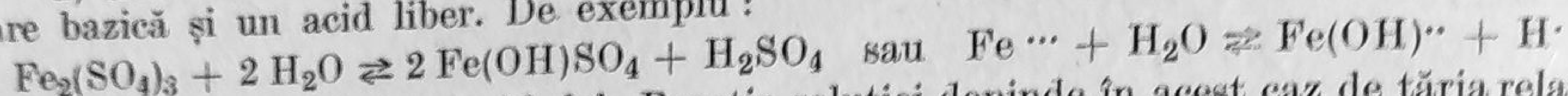
Nu se ajunge însă până la formarea bazei slabe libere, din cauza acumulării în soluție a acidului tare (ioni H·).

c) *Cationul este monovalent, iar anionul polivalent.* Caz foarte rar. Ca rezultat al hidrolizei se formează o sare acidă și o bază liberă. Astfel, soluția conține mai mulți ioni H· ai sării acide (formată de către acidul tare), decât ioni de OH′ ai bazei slabe. De exemplu:



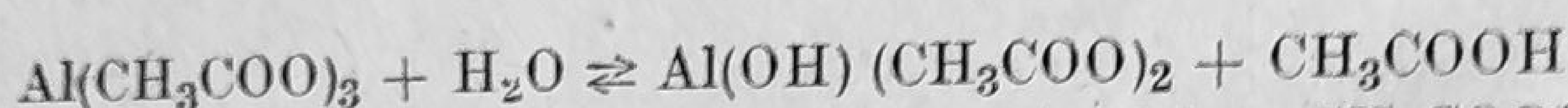
$$(NH_4)_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4HSO_4 + NH_4OH \quad \text{sau} \quad NH_4^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^{\cdot};$$

d) *Atât cationul cât și anionul sunt polivalenți.* Se formează, ca urmare a hidrolizei o sare bazică și un acid liber. De exemplu:

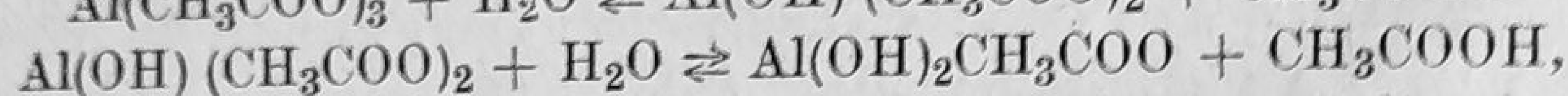


$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4 \quad \text{sau} \quad Fe^{\cdots} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

III. *O bază slabă și un acid slab.* Reacția soluției depinde în acest caz de tăria relativă a bazei cât și a acidului. Caracterul produselor formate prin hidroliză, în afară de valența cationilor cât și anionilor, depinde de asemenea de tăria acidului și a bazei. De exemplu, sarea de aluminiu a acidului acetic slab este supusă hidrolizei cu formare de săruri bazice, după schema:

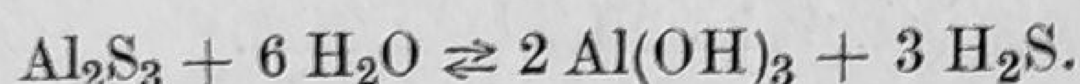


$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)\,(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$



$$Al(OH)\,(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH,$$

iar sarea de aluminiu a acidului sulfhidric și mai slab, hidrolizează direct până la baza și acidul liber:



$$Al_2S_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2S.$$

IV. *O bază tare și un acid tare.* Reacția soluțiilor unor astfel de săruri cu turnesolul este neutră, deoarece hidroliza lor nu are loc practic (mai exact, are loc într'un grad atât de mic, încât ea nu se reflectă în schimbarea colorației turnesolului. De aci fac parte NaCl, KNO_3, Na_2SO_4, $BaCl_2$, etc.

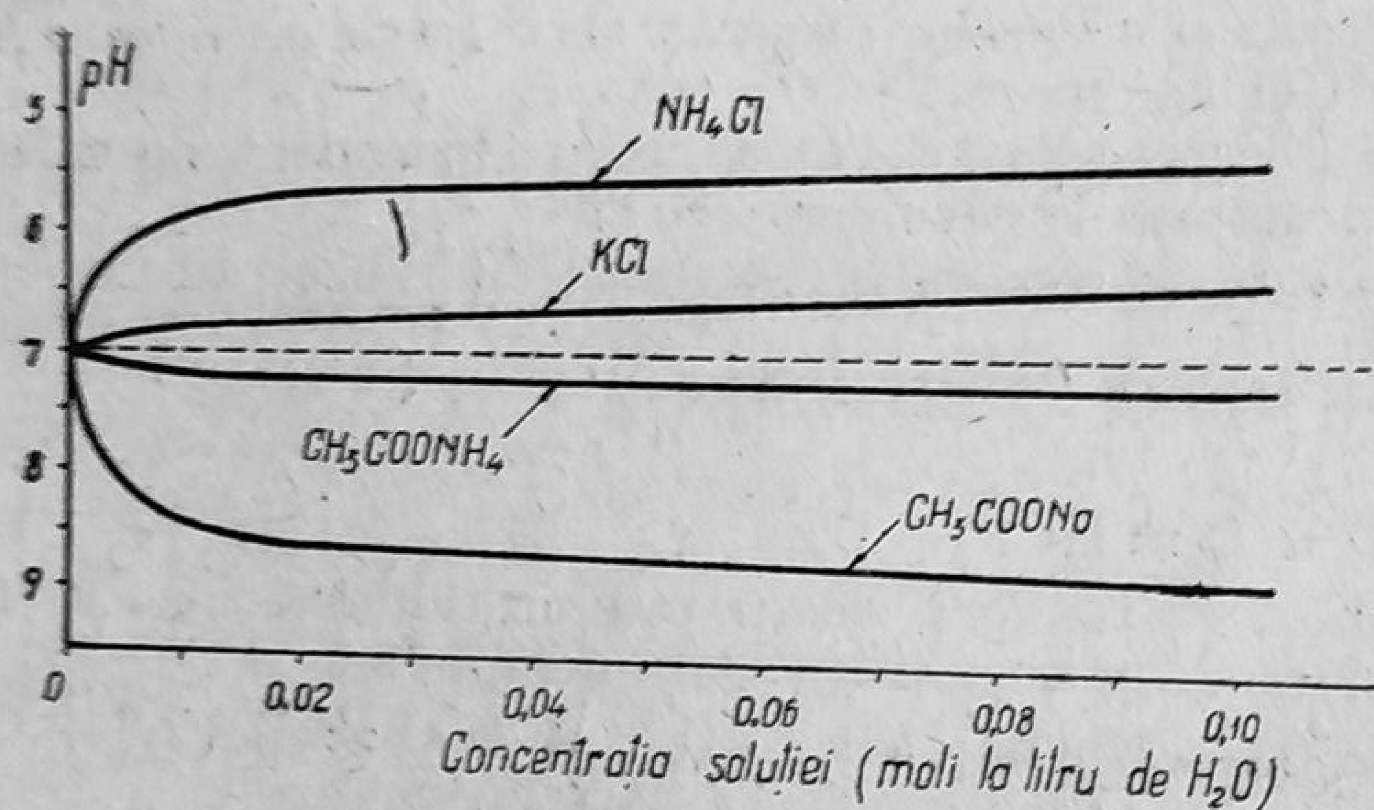


Fig. 195. — Valoarea pH-ului în soluțiile diluate de săruri.

4. Deoarece formarea moleculelor nedisociabile ale acidului sau ale bazei este posibilă în soluția oricărei sări, ne putem aștepta ca hidroliza (chiar într'un grad neînsemnat), să aibă loc chiar și pentru KCl, $NaNO_3$ etc. Astfel că egalitatea deplină a concentrației de ioni H· și OH′ este posibilă doar în cazul deplinei egalități a tăriei bazei cât și a acidului aferent. Totuși din cauza sensibilității relativ reduse a turnesolului față de excesul tot atât de mic de ioni de H· sau OH', hidroliza multor săruri nici nu poate fi descoperită cu ajutorul său.

5. O bună ilustrare a celor expuse se găsește în fig. 195, reprezentând o parte din rezultatele obținute la studierea scrupuloasă a soluțiilor diluate ale unor săruri oarecare. După cum se vede din fig. 195, CH_3COONH_4 corespunde foarte îndeaproape condiției de egalitate deplină a tăriei bazei și acidului, pe când KCl comunică soluției o reacție acidă foarte slabă, totuși perceptibilă.

Din cele expuse mai sus urmează că *gradul de hidroliză* a sării respective, (adică raportul exprimat de obicei în procente dintre numărul moleculelor hidrolizate față de numărul total de molecule disolvate) depinde în primul rând de natura chimică a ionilor săi constructivi. In majoritatea cazurilor, când baza și acidul care îi corespunde nu sunt prea slabe, gradul de hidroliză a sărurilor nu este mare. Astfel în soluții deci normale CH_3COONa și NH_4Cl constitue la 25°, în total numai cca 0,01%, adică numai o singură moleculă din zece mii este hidrolizată. In cazul când atât baza cât și acidul sunt la fel de slabe, gradul de hidroliză crește vizibil pentru CH_3COONH_4, constituind în

aceste condiţii circa 0,4%. La fel creşte gradul în cazul când sau acidul sau baza sunt foarte slabe, atingând de exemplu, pentru soluţia decinormală de NaCN, aprox. 1,3%. In sfârşit, în cazul prezenţei concomitente a unor baze şi acizi foarte slabi, hidroliza are loc adeseori practic total.

6. Pentru sărurile cu anion şi cation monovalenţi, gradul de hidroliză (h în procente) în cazul valorilor sale relativ mici poate fi calculat aproximativ după formulele următoare :

bază tare, acid slab

$$h \approx 100 \sqrt{\frac{K_W}{C \cdot K_{HX}}}$$

bază slabă, acid tare

$$h \approx 100 \sqrt{\frac{K_W}{C \cdot K_{MOH}}}$$

bază slabă, acid slab

$$h \approx 100 \sqrt{\frac{K_W}{K_{HX} K_{MOH}}}$$

în care K_W este produsul ionic al apei (la o temperatură dată) C concentraţia normală a sării, K_{HX} constanta de disociere a acidului slab şi K_{MOH} a bazei slabe. De exemplu, pentru NaCN la 25° în soluţie deci normală, avem :

$$h \approx 100 \sqrt{\frac{10^{-14}}{0{,}1 \cdot 7 \cdot 10^{-10}}} = 1{,}2\%.$$

7. Ca şi disocierea electroliţilor slabi (V, § 5) hidroliza se supune legii acţiunii maselor. De aceea echilibrul hidrolitic poate fi caracterizat nu numai prin grad, dar şi de către *constanta de hidroliză*. In calcularea acesteia, pentru soluţii diluate $[H_2O]$ se consideră de obicei ca o mărime constantă şi se introduce direct în valoarea numerică a constantei (K_h). De exemplu pentru cazurile de hidroliză de mai jos, după schema : $E^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows EOH^{\cdot} + H^{\cdot}$, la 25° avem următoarele valori ale constantelor :

$$\frac{[SnOH^{\cdot}]\,[H^{\cdot}]}{[Sn^{\cdot\cdot}]} = 2 \cdot 10^{-2} \qquad \frac{[ZnOH^{\cdot}]\,[H^{\cdot}]}{[Zn^{\cdot\cdot}]} = 3 \cdot 10^{-11}$$

Valorile numerice ale constantelor au fost determinate deocamdată în foarte puţine cazuri.

Din cauza reversibilităţii hidrolizei, echilibrul acestui proces depinde de toţi acei factori care influenţează în general echilibrul reacţiei de schimb ionic. In particular, el este puternic deplasat (uneori practic total) în sensul descompunerii sării (mai ales în formă de săruri bazice), dacă produsele acesteia din urmă sunt greu solubile. Pe de altă parte, adăugând la sistem un exces dintr'una din substanţele rezultate din reacţie (de obicei acizi sau baze), se poate deplasa echilibrul în sensul invers, în conformitate cu legea acţiunii maselor. Dimpotrivă, adăugarea unui exces de apă, adică diluarea soluţiei, tot în concordanţă cu legea acţiunii maselor, va duce la o hidroliză mai completă. De exemplu la 25°, pentru reacţia :



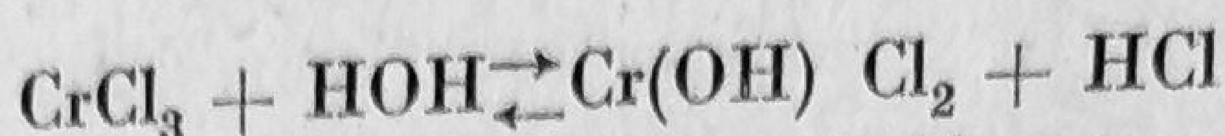
$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

gradul de hidroliză (h) în funcţie de diluare, este :

c (mol-g/l)	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
h (în %)	1,7	2,9	4,5	11,3	16	34

După cum s'a observat mai înainte (V, § 5), gradul de disociere a apei creşte mult cu ridicarea temperaturii, pe când la marea majoritate a celorlalţi electroliţi el variază neînsemnat. Deci, prin încălzirea soluţiei creşte în mod esenţial concentraţia ionilor de apă ($H^{\cdot}$ şi OH'), ceea ce măreşte şansele unei formări de molecule puţin disociate ale acidului slab sau ale bazei. De aceea,

în cazul încălzirii soluției, gradul de hidroliză crește mult. De ex. la c = 0,01 pentru reacția:



$$CrCl_3 + HOH \rightleftarrows Cr(OH)\ Cl_2 + HCl$$

Gradul de hidroliză în funcție de temperatură (t) este:

t (°C)	0	25	50	75	100
h (în %)	4,6	9,4	17	28	40

Din cele expuse rezultă reguli generale cu privire la deplasările echilibrului hidrolitic. Dacă se observă deplasarea, în sensul unei cât mai depline *descompuneri* a sării, trebue să operăm cu *soluții puternic diluate* și la *temperatură ridicată*. Dacă, din contra, dorim ca hidroliza să fie *cât mai redusă*, atunci vom lucra cu *soluții concentrate* și *la rece*. In ultimul caz este folositor să adăugăm la soluție un exces dintr'unul din produsele formate prin hidroliză (respectiv acidul sau baza). De această indicație ne servim de multe ori în practica chimică.

8. Pe calea studierii caracterului reacției cu apa, se pot obține uneori indicațiuni importante relativ la unele proprietăți ale substanței reacționante cât și a ionilor ce o compun. De exemplu, acidul hiposulfuros liber este nestabil și de aceea este foarte greu să i se aprecieze tăria cu mijloacele obișnuite. Știind totuși că reacția soluției de $Na_2S_2O_3$ asupra turnesolului este neutră, găsim dintr'odată că $Na_2S_2O_3$ este un acid tare. Intr'adevăr, confruntarea constantelor secunde de disociere a lui $H_2S_2O_3 \cdot (K = 1 . 10^{-2})$ și H_2SO_4 $(K = 1 . 10^{-2})$ pledează pentru faptul că acidul hiposulfuros este, după tărie, practic egal cu cel sulfuric.

9. In multe cazuri studierea produselor hidrolizei permite de asemenea să se tragă concluzii hotărîtoare asupra caracterului polarizării atomilor din moleculă. De exemplu, reacțiile cu apa ale lui NF_3 și NCl_3 au loc după schemele:



$$2\,NF_3 + 3\,H_2O = N_2O_3 + 6\,HF$$



$$NCl_3 + 3\,H_2O = NH_3 + 3\,HOCl.$$

De aci rezultă că în molecula de NF_3 azotul este polarizat pozitiv, iar halogenul negativ, pe când în molecula de NCl_3 e tocmai invers. La fel N_2S_5 dă prin hidroliză NH_3 și acizi oxigenați ai sulfului, iar P_2S_5, dimpotrivă, dă H_2S și acizi oxigenați ai fosforului. Prin urmare sulful, față de azot, este polarizat pozitiv, iar față de fosfor, negativ. Având de asemenea în vedere faptul că produșii săi halogenați dau prin hidroliză totdeauna acidul halogenat corespunzător și compuși oxigenați ai sulfului, se pot aranja toate elementele considerate mai sus, în următorul șir:



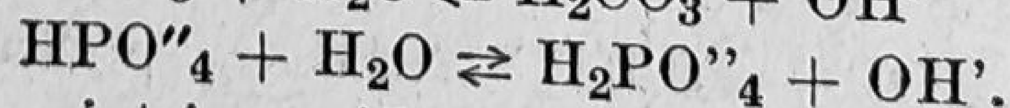
P S Br Cl N F.

Prin combinarea elementelor din acest șir, unul cu altul, se va polariza negativ elementul situat în șir mai la dreapta (III, § 4, 6).

10. In afara aplicațiilor pur chimice ale hidrolizei, ea are și o mare importanță pentru multe procese, ce au loc în organismele vii. De exemplu, rolul biologic al unor săruri ce intră în compoziția sângelui ($NaHCO_3$ și Na_2HPO_4) consistă în special în întreținerea constanței concentrației ionilor de hidrogen (adică a unei anumite reacții a mediului). Acest lucru se realizează pe seama echilibrului hidrolizei, după schemele:



$$HCO'_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH'$$



$$HPO''_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO''_4 + OH'.$$

Dacă se crează în sânge, printr'un mijloc oarecare, un exces de ioni H˙, aceștia se combină imediat cu ionii hidroxilici și echilibrele de mai sus se deplasează spre dreapta. Din contră, în cazul unui exces de ioni OH', ele se vor deplasa spre stânga. Datorită acestui fapt, concentrația ionilor de hidrogen este menținută la nivel aproape constant, iar pH ceea ce este esențial pentru o activitate normală a organismului.

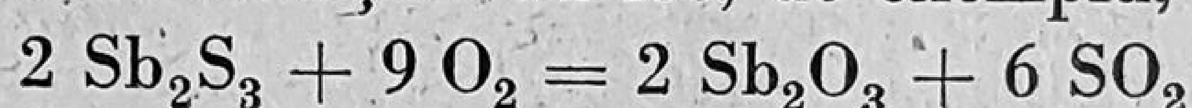
11 Importanța biologică a concentrației ionilor de hidrogen nu se limitează la activitatea vitală a organismelor animale, ci se extinde și asupra vegetalelor: fiecare specie de plante terestre are nevoie în scopul desvoltării sale favorabile ca solul să conțină concentrații determinate de ioni de hidrogen. De exemplu cartoful crește cel mai bine pe terenuri ușor acide (pH = 5), lucerna pe soluri puțin alcaline (pH=8).

iar grâul pe terenuri neutre (pH=7). In această privință limitele sunt mai restrânse pentru plantele marine, concentrația ionilor de hidrogen în apa oceanului menținându-se la un nivel relativ constant (pH=7,9..8,4 pe socoteala hidrolizei carbonaților).

§ 7. **Subgrupa arsenului**. Scoarța pământului are un conținut relativ mic în elementele acestei subgrupe și care scade treptat în șirul: As ($1 \cdot 10^{-4}\%$), Sb ($5 \cdot 10^{-6}\%$), Bi ($2 \cdot 10^{-6}\%$). Ele se întâlnesc în special sub formă de minerale *sulfuroase*, — *realgarul* (As_4S_4) *orpimentul* (As_2S_3), *stibina* (Sb_2S_3) și *bismutina* (Bi_2S_3). In afară de acestea, toate cele trei elemente sunt cuprinse în minereurile altor metale, din care pot fi obținute ca produse auxiliare. Inlăuntrul granițelor U.R.S.S. cele mai însemnate terenuri de As și Bi nativ se găsesc în Siberia orientală, iar de Sb (antimoniu) în Asia Centrală.

1. Combinațiile de As, Sb și Bi erau cunoscute încă în Egiptul antic. Sb și Bi elementar au devenit cunoscute în Europa, din secolul al XVI-lea, iar arsenul elementar a fost izolat și descris de Schroeder (în 1694). Este interesant că arsenul este menționat încă în scrierile lui Albert cel Mare (1260), iar cu prilejul unor săpături efectuate în anticul Babilon, au fost găsite vase de antimoniu (Sb), confecționate cu 3000 de ani înaintea erei noastre.

Pentru obținerea As, Sb și Bi din minereurile lor sulfuroase, acestea sunt încălzite la aer și astfel combinațiile sulfului trec în oxizi, care sunt reduși apoi cu cărbune. Reacțiile au loc, de exemplu, după ecuațiile:



$$2\,Sb_2S_3 + 9\,O_2 = 2\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2$$



$$Sb_2O_3 + 3\,C = 2\,Sb + 3\,CO$$

In stare liberă elementele subgrupei arsenului au un aspect metalic, conducând destul de bine atât căldura cât și electricitatea. Toate trei sunt însă foarte sfărâmicioase, putând fi lesne pulverizate. Constantele lor fizice cele mai importante (împreună cu datele corespunzătoare pentru azot și fosfor) sunt confruntate mai jos:

Elementul	In condiții obișnuite		Temp. de topire (°C)	Temp. de fierbere (°C)	Densitatea în stare solidă
	Stare de agregare	Coloare			
N	gaz	incolor	— 210	— 196	1,0
P	solid	alb	44	280	1,8
As	,,	cenușiu	817 (36 at)	616	5,7
Sb	,,	alb-argintiu	631	1635	6,6
Bi	,,	alb-roșcat	271	1560	9,8

Arsenul și analogii săi nu se disolvă nici în apă și nici în vreun solvent organic. Produșii solubili ai celor trei elemente sunt extrem de toxici.

2. Prin încălzirea As la presiune obișnuită (în absența aerului), el distilă la 614°. Densitatea vaporilor mai jos de 800° corespunde formulei As_4, iar mai sus de 1700° formulei

As_2. In vaporii de Sb și Bi are loc, până la 2000°, un echilibru după tipul $E_4 \rightleftharpoons 2 E_2 \rightleftharpoons 4 E$, iar peste această temperatură există numai molecule monoatomice.

3. Moleculele biatomice, care există în vaporii elementelor considerate, se caracterizează prin următoarele energii de disociere:

N_2	P_2	As_2	Sb_2	Bi_2	
170	117	92	65	39	(kcal/mol-g)

Asemenea cazului halogenilor (VII, § 4) ca și al elementelor din șirul O — Te (VIII, § 4, 5), legătura dintre atomi slăbește pe măsură ce cresc dimensiunile lor.

4. La fel ca și fosforul, arsenul poate exista în câteva forme alotropice dintre care cea obișnuită (cenușie sau γ) este cea mai stabilă. Printr'o răcire foarte rapidă a vaporilor de As, se obține arsenul galben, de greutate specifică 2,0, destul de solubil în sulfura de carbon (cam 8% la 20°), iar prin evaporarea acestei soluții se formează cristale galbene. Greutatea lui moleculară corespunde formulei As_4. La aer, acest arsen galben se oxidează ușor, iar sub acțiunea luminii trece rapid în forma cenușie obișnuită. Prin evaporarea As obișnuit într'un curent de hidrogen se formează arsenul β, negru, cu greutatea specifică 4,7. Acesta nu se oxidează la aer, dar la 360° trece repede în forma obișnuită.

5. In ceea ce privește alotropia, stibiul (antimoniul) seamănă mult cu arsenul. Forma lui galbenă oarecum solubilă în sulfură de carbon, poate fi obținută prin oxidarea SbH_3 de către oxigenul ozonizat la — 90°. Peste această temperatură și sub acțiunea luminii, el trece în stibiu negru cu greutatea specifică 5,3, care poate fi obținut și prin condensarea rapidă a vaporilor de Sb. Forma neagră trece ușor în cea obișnuită cenușie, la o slabă încălzire. Prin electroliza soluțiilor acide de $SbCl_3$ se depune la catod o masă amorfă de greutate specifică 5,8, asemănătoare prin aspect cu grafitul și conținând totdeauna în compoziția sa cantități importante de clor. Frecarea îi provoacă descompunerea cu explozie, însoțită de un fum alb și de degajarea unei cantități de căldură destul de însemnată. Instabilitatea acestui așa numit „stibiu exploziv'' este probabil în legătură cu prezența concomitentă în elementele sale structurale și a metalului (atomi de Sb), cât și a sării (ioni de $SbCl_2^+$, $SbCl^{2+}$ și Cl^-).

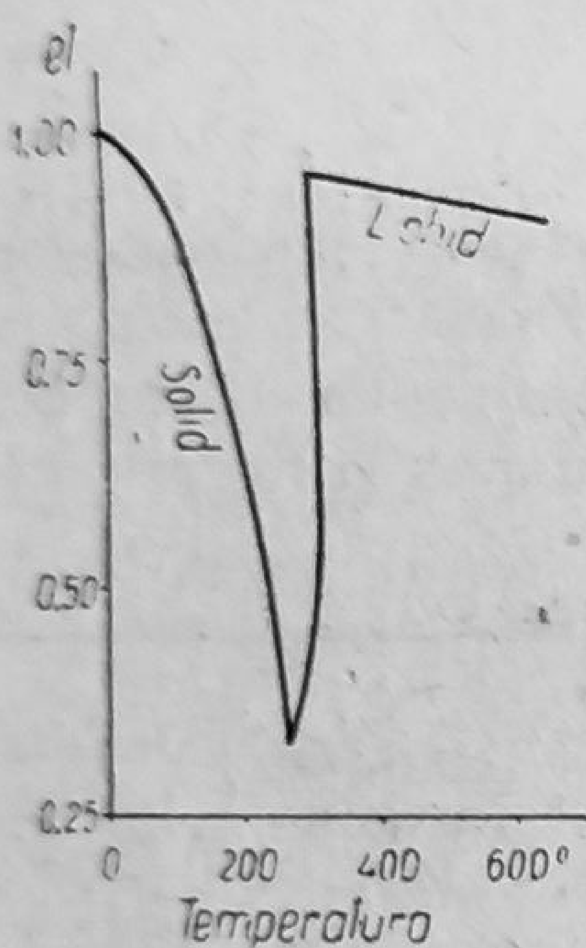


Fig. 196. — Variația conductibilității electrice relative a bismutului în raport cu temperatura.

6. Alotropia bismutului nu este deocamdată studiată. Forma sa obișnuită posedă unele particularități interesante. După cum se vede din fig. 196, conductibilitatea electrică (*el*) a bismutului metalic depinde „unic în felul său'' de temperatură, schimbându-se brusc în momentul topirii.

Volumul bismutului metalic *scade* vizibil la topire, ceea ce este în contradicție completă cu proprietățile a mai tuturor substanțelor. Cauza acestei anomalii poate fi lămurită pe baza rezultatelor studiului proprietăților magnetice ale bismutului, cât și a constituției cristalelor sale. In acestea, fiecare atom de bismut este înconjurat de alți 6 atomi, dintre care trei sunt așezați mai aproape de el decât ceilalți trei (*d* este egal respectiv cu 3,10 Å și 3,47 Å). Rezultatele studiului proprietăților magnetice pledează pentru faptul că în cristalele de bismut există legături având un caracter de covalență și care le lipsesc, când sunt trecute în stare lichidă. Conductibilitatea electrică a bismutului metalic în cristale este destul de bună. Este natural să ne gândim că fiecare atom de bismut dat este legat de ceilalți apropiați de el, după tipul de covalență, iar ceilalți după cel metalic. Prezența simultană a unor legături diferite nu permite să se realizeze pentru starea solidă învelișul dens maxim. Dimpotrivă, prin topirea cristalului, legăturile de covalență trec în metalice și un asemenea înveliș devine posibil. Ca rezultat se obține prin topire o micșorare vizibilă a volumului.

7. Deoarece volumul bismutului metalic scade prin topire, ne putem aștepta după principiul lui Le Chatellier ca, în cazul considerat, mărirea presiunii exterioare să provoace scăderea punctului de topire. Dimpotrivă, la substanțele care se comportă „normal'', punctele de fuziune trebue să crească prin mărirea presiunii exterioare. Fig. 197 arată caracterul curbelor respective unor cazuri tipice. De acolo se poate vedea că la

schimbări foarte însemnate ale presiunii exterioare temperatura de fuziune poate fi uneori (cazul CCl_4) turburată foarte mult, pe când variațiile mici ale presiunii nu influențează practic asupra temperaturii de topire.

8. Arsenul elementar este folosit în special direct ca adaos (de ordinul a zecimi de procente) la fabricarea alicelor de plumb. Acest adaos mărește duritatea metalului, dându-i posibilitatea de a se solidifica la aer sub formă de picături strict sferice.

Combinațiile arsenului (încă de pe timpul lui Paracelsius) sunt întrebuințate în medicină, apoi la prepararea pieilor și a blănurilor, în industria sticlei, a faianței, etc. Cel mai însemnat domeniu de întrebuințare este totuși în agricultură, unde diverși compuși ai As servesc ca mijloc de bază pentru distrugerea celor mai variați inamici ai plantelor de cultură. Imensa sa importanță economică pentru gospodăriile agricole se vede din faptul că pierderile anuale ale agriculturii în U.R.S.S. de pe urma paraziților, sunt evaluate la două miliarde ruble. In 1940 extracția mondială de As a atins 48 mii de tone.

9. Stibiul constitue unul din componenții fundamentali ai unor aliaje importante (litere tipografice, aliaje pentru compoziție de cusineți, etc.). El este folosit și la fabricarea șrapnelelor. Prin adăugare de 1% Sb în plumb, i se mărește mult acestuia duritatea, care fapt se folosește în fabricarea țevilor de plumb. Combinațiile de Sb sunt utilizate și în industria cauciucului, a sticlei, a coloranților, a chibriturilor, etc. Extracția mondială de Sb era în anii dinainte de război cam de 50 mii tone.

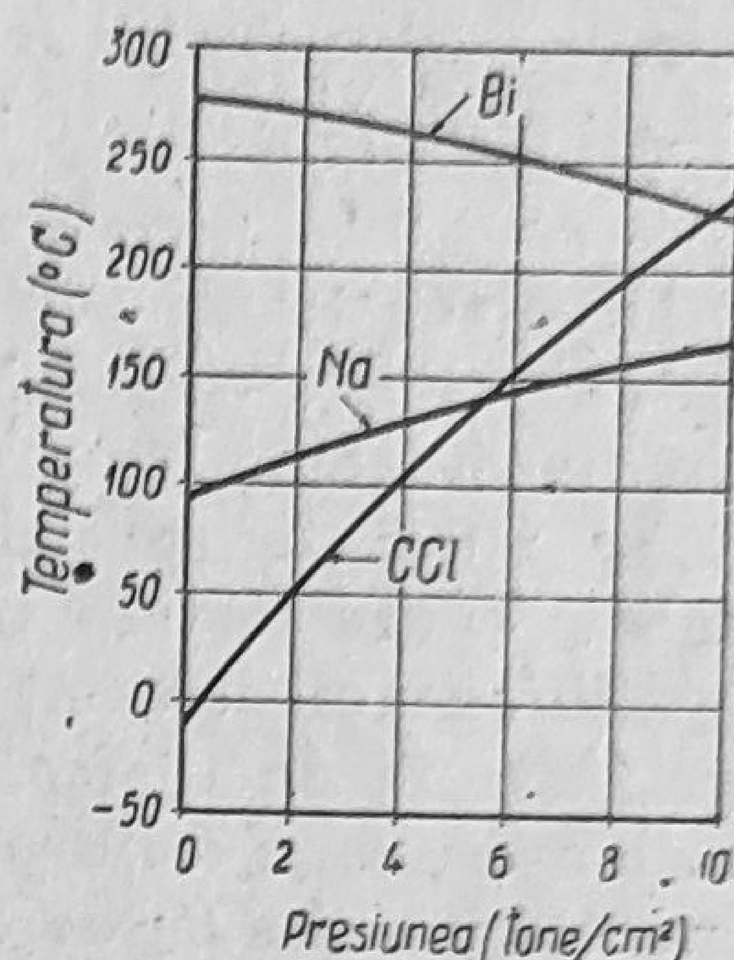


Fig. 197. Cazul tipic al curbelor de topire

10. Bismutul servește în special la fabricarea diverselor aliaje, cărora le transmite de obicei *scăderea punctului de fuziune*. Aceste aliaje prezintă interes pentru fabricarea de armături împotriva incendiilor, de aparate de semnalizare etc. Compușii bismutului sunt întrebuințați și în medicină, în cosmetică și în industria sticlei. Extracția mondială era înainte de războiu cca 500 t bismut, anual.

11. Dintre aliajele ușor fuzibile, sunt mai cunoscute următoarele (compoziția în greutate):

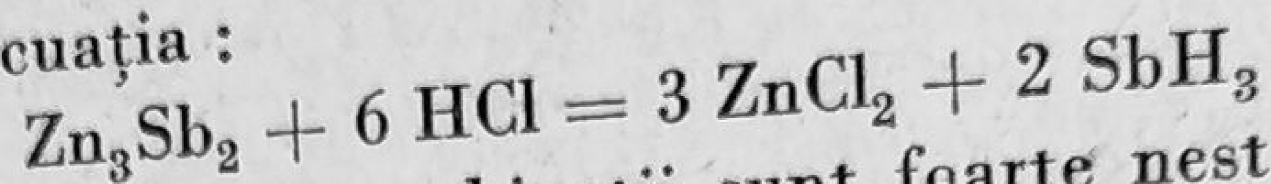
Aliajul Rosé (p. t. 96°): 52 Bi, 16 Sn și 32 Pb.
Aliajul Lipovitz (p. t. 70°): 50 Bi, 26,3 Pb, 13,3 Sn, 10 Cd.
Aliajul Wood (p. t. 65,5°): 50,1 Bi, 24,9 Pb, 14,2 Sn, 10,8 Cd.
Aliajul d'Arcé (p. t. 45°): 50 Bi, 25 Sn, 25 Pb, 250 Hg.

Aliajul compus din 1 p. Bi și 4 p. Hg aderă ușor de sticlă, fiind folosit uneori la argintarea unor suprafețe de sticlă (oglinzi). Pentru a lipi sticla de metal, ne putem folosi de un aliaj de compoziție 50% Pb, 37,5% Bi și 12,5% Sn. Aliajul compus din 4 p. Pb și 2 p. Bi, cât și 1 p. Hg, se topește ușor prin frecare, iar aliajul compus din 90 p. Bi, 70 p. Pb și 8 p. Hg poate servi la fabricarea creioanelor metalice.

In condiții obișnuite, As, Sb și Bi nu se modifică la aer, dar prin încălzire ele ard cu formare de oxizi de formulă E_2O_3. La fel de ușor se combină și cu halogenii ca și cu sulful. Formarea de combinații determinate cu metalele este mai puțin caracteristică pentru cele trei elemente decât pentru fosfor și azot. Se cunosc totuși unele arsenuri, antimoniuri și bismuturi, analoage fosfurilor și nitrurilor, de exemplu Mg_3As_2, Mg_3Sb_2 și Mg_3Bi_2. Dimpotrivă, arsenul și în special Sb și Bi dau ușor cu multe metale aliaje, în care compoziția poate fi supusă unor însemnate variații. In seria lui Volta, As, Sb și Bi sunt așezați între hidrogen și cupru. Ei nu elimină hidrogenul din acizi și nu se disolvă în HCl și H_2SO_4 diluat.

12. Acidul sulfuric concentrat trece arsenul prin încălzire în As_2O_3, iar stibiul și bismutul în sulfați $E_2(SO_4)_3$. Acidul azotic concentrat oxidează arsenul și stibiul până la acizi H_3EO_4. Bismutul se disolvă în acid azotic diluat cu formare de $Bi(NO_3)_3$, pe când cel concentrat îl face inactiv. Soluțiile de alcali nu acționează prin ele însăși asupra elementelor în chestiune, dar în prezența oxigenului atacă cu încetul As și Bi.

Prin acțiunea acizilor diluați asupra arsenurilor, antimoniurilor și bismuturilor se pot obține hidrogenul arseniat, antimoniat și bismutat, analogi amoniacului și hidrogenului fosforat, de formulă generală EH_3, reacția având loc ca exemplu după ecuația :



$$Zn_3Sb_2 + 6\,HCl = 3\,ZnCl_2 + 2\,SbH_3$$

Deoarece totuși aceste combinații sunt foarte nestabile, descompunerea lor în elemente are loc chiar în clipa formării și de aceea în practică ele se elimină întotdeauna, împreună cu însemnate cantități de hidrogen liber. Acest lucru se referă în special la BiH_3, care aproape că nu a fost studiat până acum din cauza instabilității lui excepționale.

Hidrogenul arseniat și hidrogenul antimoniat reprezintă niște gaze incolore, extrem de toxice, cu miros de usturoi (AsH_3) ori cu miros asemănător hidrogenului sulfurat (SbH_3). Punctele lor de topire cât și de fierbere sunt comparate mai jos cu datele respective pentru NH_3 și PH_3 :

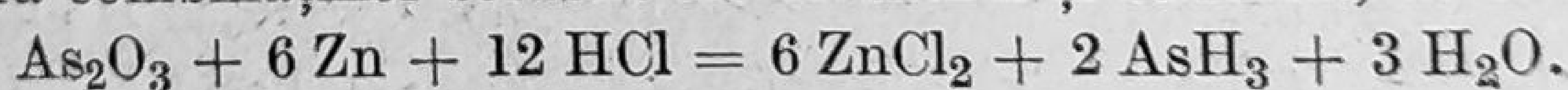
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Temperatura de topire (°C)	− 78	− 134	− 116	− 88
Temperatura de fierbere (°C)	− 33	− 88	− 62	− 17

Solubilitatea în apă pentru AsH_3 și SbH_3 este relativ mică.

Reacțiile de adiție atât de caracteristice amoniacului nu se observă deloc la hidrogenul arseniat ca și la hidrogenul stibiat. Ambii, la fel cu PH_3, sunt foarte puternici reducători. Aprinși în aer, AsH_3 și SbH_3 ard cu formare de apă și oxidul respectiv, E_2O_3.

13. Asemenea amoniacului cât și hidrogenului fosforat, moleculele de AsH_3 și SbH_3 reprezintă piramide triunghiulare cu unghiul din vârf $\sigma \cong 90°$ și distanțele $d_{AsH} = 1{,}53$ Å și $d_{SbH} = 1{,}73$ Å. Hidrogenul arseniat se caracterizează printr o polaritate foarte mică (lungimea dipolului este 0,03 Å).

14. In condiții obișnuite, AsH_3 și SbH_3 se descompun încet, dar prin încălzire până la 2...300° descompunerea are loc, practic, momentan, iar SbH_3 (în absența unui exces de hidrogen) se descompune chiar cu explozie. In afara descompunerii arsenurilor și antimoniurilor cu acizi, AsH_3 cât și SbH_3 pot fi obținuți și prin acțiunea hidrogenului, născând asupra combinațiilor solubile ale arsenului și stibiului, de exemplu după ecuația :



$$As_2O_3 + 6\,Zn + 12\,HCl = 6\,ZnCl_2 + 2\,AsH_3 + 3\,H_2O.$$

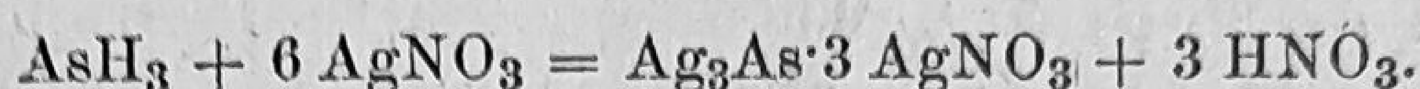
Solubilitatea hidrogenului arseniat cât și a hidrogenului antimoniat în solvenți organici, este mult mai mare decât în apă (aprox. 1 : 5 în vol.). De exemplu, un volum de sulfură de carbon absoarbe până la 250 vol. SbH_3.

15. Hidrogenul arseniat este una dintre otrăvurile anorganice cele mai puternice. Otrăvirea poate surveni în toate cazurile când se prepară hidrogen în cantități mari prin reacția zincului sau fierului cu acizii, dacă materia primă conține impurități de arsen (ceea ce se întâmplă foarte des) și când operațiunea are loc fără a se lua suficiente măsuri de precauțiune. Pericolul se mărește prin faptul că primele simptome ale intoxicării (fiori, vomitare, dureri de cap) apar de obicei abia după câteva ore dela aspirarea de AsH_3. Primele ajutoare pentru pacient consistă în aspirarea de aer curat și repaus absolut. Asemenea hidrogenului arseniat, dar mai slab, acționează asupra organismului și hidrogenul antimoniat.

16. La baza descoperirii arsenului de către Marsh (1836) se află descompunerea hidrogenului arseniat în elemente, fapt care are loc cu ușurință prin încălzire. Această metodă este larg folosită în diferite analize medico-legale cât și sanitare. Materialul de examinat (de exemplu conținutul stomacului celui otrăvit), se tratează cu zinc și acid clorhidric, iar gazele eliminate se trec printr'un tub de sticlă încălzit. In prezența As, în apropierea locului unde se încălzește tubul, se formează un sediment negru strălucitor („oglindă") de arsen elementar. Zincul și acidul clorhidric întrebuințați la analiză, trebue să fie scrupulos verificați în prealabil, în ceea ce privește absența impurităților de arsen.

Trebue remarcat că stibiul dă în aparatul lui Marsh o reacție analoagă arsenului. Natura oglinzii poate fi stabilită după volatilitatea ei la încălzire sau după comportarea ei față de soluția de NaOCl. In cazul că este vorba de As, ea se va disolva, iar dacă oglinda este de Sb, ea nu se va disolva în NaOCl.

17. Reacția hidrogenului arseniat cu o soluție concentrată de $AgNO_3$ are loc după ecuația:



$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 = Ag_3As \cdot 3\,AgNO_3 + 3\,HNO_3.$$

Pe formarea acestui compus dublu de coloare galbenă se bazează reacția folosită în cercetarea pentru AsH_3 (Proba lui Gutzeit). Cu apa el se descompune dând un precipitat negru de argint metalic (și formând în același timp H_3AsO_3), care se obține însă imediat atunci când se folosește o soluție diluată de $AgNO_3$. Hidrogenul stibiat dă în această reacție un precipitat de Ag_3Sb. Comportarea diferită a ambelor hidruri față de soluția de $AgNO_3$. poate servi ca bază de recunoaștere a lor.

18. Prin acțiunea unei soluții eterice de $SnCl_2$ asupra unei soluții clorhidrice de $AsCl_3$, se poate obține o pulbere cafenie de hidrură a arsenului, de compoziție As_2H_2, insolubilă în apă, baze și acizi. Această substanță se oxidează foarte ușor, având tendința de a se descompune dela sine în elemente. Hidrura cenușie a stibiului, de compoziție analoagă, ia naștere, după cât se pare, prin descompunerea SbH_3 cu un alcali sau prin reducerea $SbCl_3$ cu hidrogen născând.

19. Trecând AsH_3 prin amoniac lichid (conținând în soluție K sau Na metalic), lichidul devine galben deschis, iar după evaporarea amoniacului rămâne un compus de As, analog amidei de potasiu, $KAsH_2$. Aceasta se descompune, cu pierderea hidrogenului, abia la peste 100°.

Oxizii elementelor examinate sunt substanțe cristaline ale căror proprietăți fizice mai importante sunt confruntate mai jos:

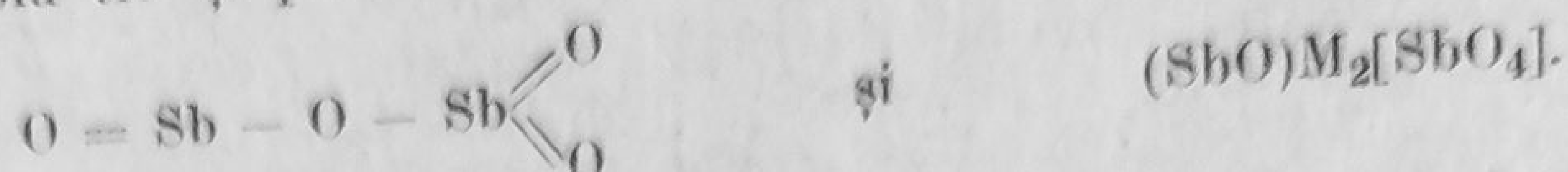
Proprietăți	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Căldura de formare (kcal)	154	167	137
Coloarea	albă	albă	galbenă
Greutatea specifică	4,1	5,7	8,9
Temperatura de topire (°C)	315	656	820

Prin încălzire, coloarea Sb_2O_3 se schimbă în galben, iar aceea a Bi_2O_3 în cafeniu. Primii doi oxizi, în special *anhidrida arsenioasă*, As_2O_3 (numită uneori incorect „arsen alb"), se volatilizează ușor la temperaturi înalte. Anhidrida arsenioasă este destul de solubilă în apă (în 100 g 1,2 g la 0° și 6 g la 100°), însă ceilalți doi oxizi sunt practic insolubili. In ceea ce privește toxicitatea, chiar numai 0,1 g de As_2O_3 ingerat constitue o doză mortală.

20. Otrăvirea cu arsen este însoțită de vomitări, diaree, slăbirea pulsului și scăderea temperaturii corpului. Ca prim ajutor se administrează mari cantități de lapte fierbinte, comprese fierbinți, iar pentru întreținerea activității inimii se face uz de injecții camforate.

21. In afara obișnuitei stări octaedrice, se cunosc pentru As_2O_3 încă alte două: una monoclinică, stabilă mai sus de 200° și alta cu aspect sticlos, stabilă la temperaturi de peste 310°. Anhidrida arsenioasă se găsește în comerț deseori sub forma ultimei modificări. Densitatea vaporilor oxizilor arseniului și stibiului corespunde la 800° formulelor duble (As_4O_6 și Sb_4O_6), iar mai sus de 1800° formulelor simple.

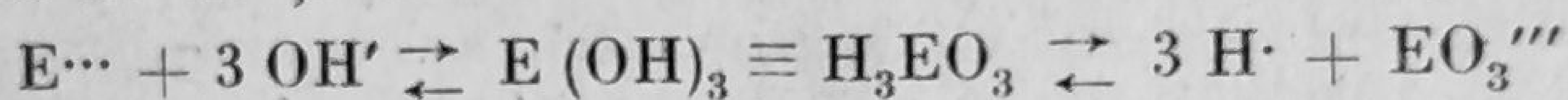
22. Prin încălzire la aer, Sb_2O_3 (şi de asemenea şi Sb_2O_5) dă o pulbere albă, aproape insolubilă în apă, de compoziţie Sb_2O_4. Prin topirea lui cu alcali se pot obţine săruri de tipul $M_2Sb_2O_5$. Atât oxidul Sb_2O_4 cât şi sărurile derivate din el, conţin probabil în compoziţia lor stibiu tri- şi pentavalent şi corespund structurilor :



Acestea se referă şi la oxizii E_2O_4 ai arsenului şi bismutului, care totuşi sunt puţin caracteristice pentru aceste două elemente. In ce priveşte Sb_2O_4, prezenţa concomitentă în moleculă a unor atomi tri- şi pentavalenţi ai stibiului, a fost stabilită direct graţie rezultatelor analizei roentgenografice a cristalelor.

Proprietăţile chimice ale hidroxizilor $E(OH)_3$, corespunzând oxizilor, se schimbă în şirul As-Sb-Bi cu destulă regularitate. Hidroxizii As şi Sb sunt amfoteri, în timp ce la $As(OH)_3$ predomină puternic caracterul acid, iar la $Sb(OH)_3$ mai curând cel bazic. Membrul următor al şirului, $Bi(OH)_3$ manifestă numai proprietăţi bazice destul de slabe. De aceea atât As_2O_3 cât şi Sb_2O_3 se disolvă uşor şi în baze şi în acizi, pe când oxidul bismutului se disolvă numai în acizi, dând săruri cu cationul $Bi^{\cdots}$.

Acidul arsenios (H_3AsO_3) este cunoscut numai în soluţii. Hidroxidul stibiului (sau acidul antimonios) cât şi $Bi(OH)_3$ reprezintă nişte precipitate albe aproape insolubile, cu aspect de fulgi, trecând lesne în oxizii corespunzători prin pierderea apei. Pentru ambele elemente sunt caracteristice produsele deshidratării parţiale a hidraţilor $SbO(OH)$ şi $BiO(OH)$. Radicalii lor corespunzători SbO (*antimonilul*) cât şi BiO (*bismutilul*) intră deseori ca atare în compoziţia sărurilor, jucând în ele rolul de metale monovalente. Partea disolvată a hidroxizilor de As şi de Sb este disociată în acelaşi timp, după schema :



$$E^{\cdots} + 3\,OH' \rightleftarrows E(OH)_3 \equiv H_3EO_3 \rightleftarrows 3\,H^{\cdot} + EO_3'''$$

Prin adăugarea de acizi în soluţie, echilibrele se deplasează spre stânga, formându-se săruri cu cationul $E^{\cdots}$, pe când prin adăugarea de alcali ele se deplasează spre dreapta, obţinându-se respectiv săruri arsenioase (*arseniţi*) sau antimonioase (*antimoniţi*) cu anionul EO_3'''. In majoritatea cazurilor are loc totuşi disocierea acidă, cu pierderea moleculelor de apă, după tipul : $H_3EO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + EO_2 + H_2O$ şi se obţin săruri ale acidului *meta*arsenios ($HAsO_2$) cât şi *meta*stibios ($HSbO_2$). Ambii sunt acizi foarte slabi.

23. Pentru acidul arsenios este deosebit de caracteristic arsenitul de argint (Ag_3AsO_3), galben şi practic insolubil în apă. Pentru acidul antimonios este caracteristic metaantimoniatul de sodiu, greu solubil, incolor, separându-se de obicei sub formă de cristalhidratat, de compoziţie $NaSbO_2 \cdot 3\,H_2O$. Arseniţii de Na şi Ca sunt folosiţi în combaterea insectelor vătămătoare din agricultură (în special lăcustele).

Deoarece proprietăţile bazice ale hidroxizilor $E(OH)_3$ se accentuează în şirul As-Sb-Bi, în aceeaşi gradaţie va creşte şi stabilitatea sărurilor cu cationul $E^{\cdots}$. In particular, pentru $As^{\cdots}$ nu au fost izolaţi în stare liberă compuşii acizilor oxigenaţi ; pentru $Sb^{\cdots}$ sunt cunoscuţi doar câte un reprezentant pentru fiecare, pe când nitratul incolor al bismutului, de compoziţie $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ este un preparat comercial uzual al acestui element. Cu apa, produşii solubili ai $Sb^{\cdots}$ şi $Bi^{\cdots}$ se descompun uşor, cu eliminare de săruri bazice.

24. Dăm mai jos valorile constantelor de disociere pentru $As(OH)_3$ după tipurile acid și bazic :

$$\frac{[H^{\cdot}][H_2AsO_3']}{[H_3AsO_3]} = 2 \cdot 10^{-10} \frac{[As(OH)_2^{\cdot}][OH']}{[As(OH)_3]} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Din aceste date, deși se vede că atât funcțiile acidă cât și bazică sunt foarte slab manifestate, totuși prima este mult mai puternică decât a doua.

25. După cum s'a mai spus, pentru ionul $Sb^{\cdots}$ nu sunt caracteristice sărurile acizilor oxigenați. Prin disolvare de stibiu metalic sau Sb_2O_3 în acid sulfuric concentrat și fierbinte se poate totuși obține *sulfatul său* $[Sb_2(SO_4)_3]$, cristalizând în ace incolore delicvescente. Cu o cantitate mică de apă, această sare dă un cristal hidratat, iar dacă se diluează mai departe soluția, se formează mai întâiu *sulfatul de antimonil* $[(SbO)_2SO_4]$ și apoi hidroliza se continuă. Sarea dublă a sulfatului de stibiu cu sulfații unor metale monovalente de tipul $M[Sb(SO_4)_2]$ este ceva mai stabilă în soluție. Dintre produșii HNO_3 se cunoaște pentru $Sb^{\cdots}$ numai nitratul bazic.

Foarte caracteristic pentru stibiu este *sarea mixtă tartrică* a antimoniului și potasiului, de compoziție $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$. Această sare (așa zisul emetic) se obține ușor prin fierbere de Sb_2O_3 cu o soluție de tartrat de potasiu ($KHC_4H_4O_6$) și are aspectul unor cristale incolore, ușor solubile în apă, cu întrebuințări în medicină și în industria coloranților.

26. Azotatul de bismut poate fi obținut prin disolvarea metalului în acid azotic. După evaporarea soluției, el se separă sub formă de cristale mari incolore, de compoziție : $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Prin încălzirea cristalelor are loc nu numai desprinderea apei, dar și a unei părți din acidul azotic, rămânând în cele din urmă nitratul de bismutil $(BiO)NO_3$. La disolvare în apă de $Bi(NO_3)_3$ are loc o hidroliză puternică cu eliminarea unui precipitat de săruri bazice de compoziție variabilă.

Cristalele incolore higroscopice de $Bi_2(SO_4)_3$ pot fi separate făcând o soluție de bismut metalic sau de Bi_2O_3 în acid sulfuric concentrat. Cu apa, sulfatul de bismut hidrolizează ușor. Cu sărurile sulfurice ale unor metale monovalente el formează sulfați complecși de tipul $M[Bi(SO_4)_2]$ și $M_3[Bi(SO_4)_3]$. Dintre sărurile carbonice ale bismutului se cunoaște numai compusul bismutilului de compoziție $(BiO)_2CO_3 \cdot x\,H_2O$, care precipită printr'o acțiune cu Na_2CO_3 sau $(NH_4)_2CO_3$ asupra soluției sărurilor bismutului.

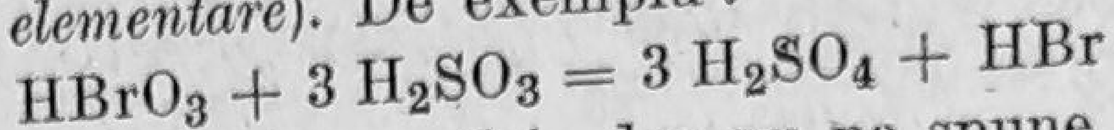
27. Dintre combinațiile arsenului trivalent, numai anhidrida arsenioasă prezintă o importanță practică mai mare, constituind materia primă pentru obținerea tuturor celorlalți compuși ai arsenului. Este folosită direct în industria sticlei (ca decolorant), la conservarea blănurilor și în medicină. In mici cantități, As_2O_3 are o acțiune binefăcătoare asupra organismului uman și animal (după unele date și asupra plantelor). Este un fapt stabilit că adăugarea de As_2O_3 în hrana vitelor ajută vizibil la creșterea lor, mărind capacitatea lor de muncă. In afară de As_2O_3, mai sunt folosite în medicină un număr de preparate organice complexe ale arsenului. Oxidul de stibiu este întrebuințat în industria ceramicei la prepararea diferitelor smalțuri, iar oxidul de bismut servește în industria sticlei la fabricarea cristalului. Dintre săruri, azotatul bazic de bismut, de compoziție aproximativă $BiO(NO_3) \cdot BiO(OH)$, are o importanță mai mare, fiind folosit în medicină pentru tratamentul unor afecțiuni stomacale. Această sare se întrebuințează și în cosmetică, precum și la prepararea colorilor pentru pictură. In medicină sunt des întrebuințați produși organici complecși de bismut.

Paralel cu scăderea proprietăților acide și cu creșterea celor bazice ale hidraților $E(OH)_3$ proveniți din seria As-Sb-Bi, scad și însușirile reducătoare, adică tendința elementelor de a trece în combinații de valență superioară (egală cu cinci). Acidul arsenios fiind un reducător puternic în mediu alcalin, el se oxidează mult mai greu în mediu acid. Acidul antimonios nu poate fi, în general, așezat alături de reducătorii tipici, deși în mediu alcalin el se oxidează totuși destul de ușor. In sfârșit, $Bi(OH)_3$ poate fi oxidat numai în mediu puternic alcalin și sub acțiunea celor mai puternici oxidanți.

28. După exemplul acidului arsenios se poate examina cu ușurință chestiunea așa numitei *reacții ciclice de oxidare*. Fondul acesteia constă în faptul că unele procese

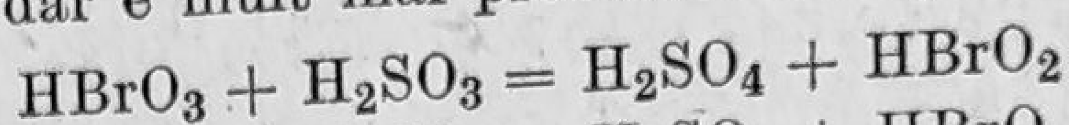
oxidante au loc numai cu desfășurarea concomitentă a altor procese asemănătoare, având un participant comun (așa numit „actor”), care poate fi oxidant sau reducător. Substanța care reacționează direct cu actorul poartă numele de inductor, iar substanța care reacționează numai în prezența inductorului se numește acceptor. De exemplu $HBrO_3$ (în cazul acesta actor) oxidează direct H_2SO_3, dar nu oxidează H_3AsO_3. Totuși în acest amestec de reducători sunt oxidate de către acidul bromic atât H_2SO_3 (inductorul), cât și H_3AsO_3 (acceptorul).

Teoria reacțiilor ciclice de oxidare (Șilov 1904) reiese din faptul că reacția chimică are loc, de fapt, nu direct după ecuația totală a reacției, ci printr'un șir de stadii intermediare (așa zise *procese elementare*). De exemplu :

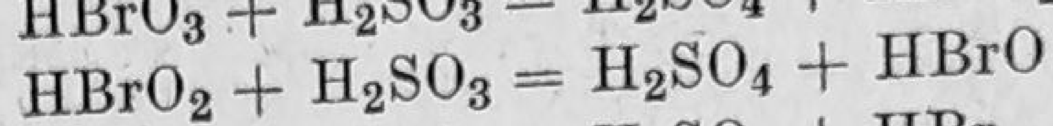


$$HBrO_3 + 3\,H_2SO_3 = 3\,H_2SO_4 + HBr$$

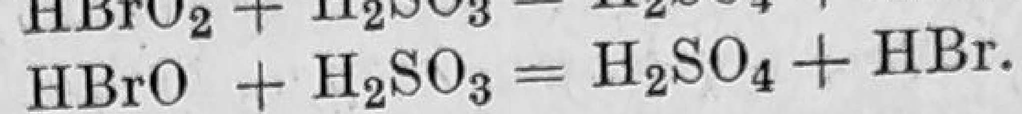
reflectă doar rezultatele generale ale reacției, dar nu ne spune nimic asupra mersului ei. Este evident că nu ne putem aștepta la o reacție bruscă a moleculelor de $HBrO_3$ cu cele trei molecule de H_2SO_3, dar e mult mai probabilă desfășurarea sa după stadiile :



$$HBrO_3 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HBrO_2$$



$$HBrO_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HBrO$$

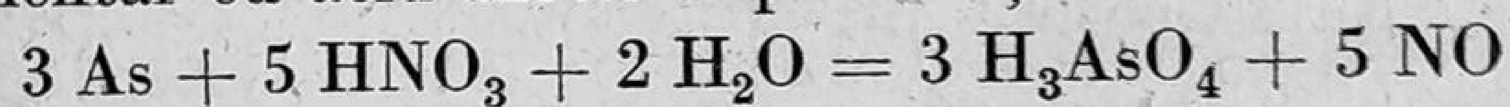


$$HBrO + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HBr.$$

Dacă actorul nu este capabil de a reacționa direct cu acceptorul (H_3AsO_3) în starea sa inițială ($HBrO_3$), atunci o asemenea reacție poate deveni posibilă pentru una din combinațiile intermediare ($HBrO_2$, $HBrO$). Cu aceasta se și explică existența reacțiilor ciclice de oxidare. Ele se întâlnesc în chimie mult mai des decât s'ar părea la prima vedere.

Oxizii superiori ai As și Sb, *anhidrida arsenică* (As_2O_5) și anhidrida stibică (Sb_2O_5) nu se formează direct prin reacția elementelor cu oxigenul. Ambii pot fi obținuți prin încălzirea prudentă a hidraților lor care se formează la rândul lor prin oxidarea As și Sb elementari cu acid azotic concentrat. Anhidrida arsenică este o masă sticloasă, albă și delicvescentă. Pulberea gălbuie de anhidridă stibică este foarte puțin solubilă în apă.

Acidul arsenic (H_3AsO_4) respectiv As_2O_5 poate fi lesne obținut prin oxidarea As elementar cu acid azotic după ecuația :



$$3\,As + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_3AsO_4 + 5\,NO$$

El este ușor solubil în apă și după tărie aproximativ egal cu acidul fosforic. Pentru Sb_2O_5, formele hidratate nu sunt caracteristice, iar precipitatul amorf alb de $x\,Sb_2O_5 \cdot y\,H_2O$ își schimbă vizibil proprietățile cât și compoziția în raport cu condițiile de formare. In apă este aproape insolubil. Deși proprietățile acide ale acidului stibic sunt destul de slabe, totuși precipitatul nu se disolvă ușor în hidrați alcalini, cu formarea respectivă de săruri.

Sărurile acidului arsenic (*arsenice* sau *arsenații*) seamănă foarte mult prin compoziția lor cu fosfații respectivi. Ele provin în special din *orto*hidratul (H_3AsO_4). Sărurile acidului stibic (*stibice* sau *antimoniații*) provin de obicei din *acidul hexahidroxiantimonic* $H[Sb(OH)_6]$ (corespunzând *meta*formei hidratate complimentare: $HSbO_3 \cdot 3H_2O$). Asemenea fosfaților, sărurile arsenice și antimonice sunt de obicei incolore și greu solubile în apă.

Prin acțiunea unor oxidanți puternici (Cl_2, Br_2, $NaOCl$, $Na_2S_2O_8$) asupra hidroxidului de bismut amestecat într'o soluție concentrată de $NaOH$ sau KOH se formează compușii insolubili ai bismutului pentavalent, coloranți dela galben la violet. Compoziția lor este mai mult sau mai puțin apropiată de formulele $NaBiO_3$ și $KBiO_3$. Acești *bismutați* se dovedesc a fi oxidanți extrem de puternici. Astfel în mediu acid manganul bivalent este oxidat de către aceștia ușor până la heptavalent.

Activitatea oxidantă reducătoase a elementelor subgrupei arsenului în stările caracteristice tri-și pentavalente poate fi exprimată prin următoarea schemă :



Proprietățile oxidante ale acizilor arsenic și antimonic devin vizibile numai într'un mediu acid, în care primul oxidează, în aceste condiții, HJ până la J_2, iar al doilea chiar pe HCl până la Cl_2. Compușii bismutului pentavalent sunt oxidanți nu numai într'un mediu acid, dar și într'un mediu alcalin.

29. Pentru acidul arsenic ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$ și $K = 3 \cdot 10^{-12}$) este foarte caracteristică sarea de argint de coloare cafenie, practic insolubilă în apă. Deosebirea de coloare dintre Ag_3AsO_3 (vezi 23) și Ag_3AsO_4 este des folosită pentru stabilirea valenței arsenului existent într'o soluție. Arseniații de Ca și Pb sunt întrebuințați pe o scară largă în combaterea dăunătorilor culturilor agricole.

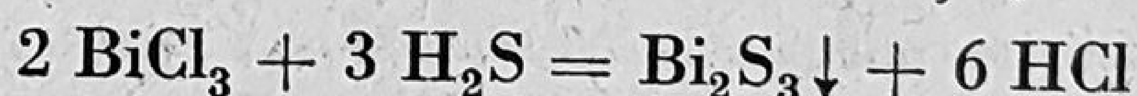
30. Cristalul hidratat care se elimină în condiții obișnuite din soluția apoasă a lui As_2O_5, are compoziția $H_3AsO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ (adică $As_2O_5 \cdot 4\ H_2O$). Prin deshidratarea ei se formează mai întâiu $3\ As_2O_5 . 5\ H_2O$, care începe apoi să se descompună în As_2O_5 și H_2O chiar dela 120°, dar cedează totuși ultima moleculă de apă numai pe la 500°. Hidrații corespunzând prin constituție formelor piro și meta ale acidului arsenic, nu se formează în procesul de deshidratare. La temepraturi scăzute (cca la — 30°) poate fi separat în cristal hidratat mai bogat în apă $As_2O_5 \cdot 7\ H_2O$, corespunzând prin compoziție acidului $H_7[AsO_6]$. Dela acesta din urmă ca și dela combinația analoagă a fosforului (§ 5, 31), derivă un număr de *heteropoliacizi* și săruri ale lor dintre care, în condiții obișnuite, multe sunt complet stabile.

31. Dintre sărurile acidului stibic ($K_1 = 4 . 10^{-5}$) compușii acestuia cu K și Pb au întrebuințări în industria sticlei și ceramicei. Formarea de $Na[Sb(OH)_6]$ greu solubil este utilizată în chimia analitică pentru căutarea sodiului.

32. Rezultatele analizei roentgenografice a cristalelor de $Na[Sb(OH)_6]$ arată că ionul $[Sb(OH)_6]$ — are forma unui octaedru cu atomul de Sb în centru și cu distanța $d_{SbO} = 1,97$ Å.

33. In stare pură, bismutații de Na și K au o colorație galbenă. In afară de ei au fost obținute și săruri portocalii de compoziție $E(BiO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ și $AgBiO_3$, negru (E = Ca sau Ba). Este îndoielnică existența lui $HBiO_3$ și Bi_2O_5 sub formă de combinații libere, însă prin întrebuințarea unei metode precise pot fi obținute cu un randament destul de bun $NaBiO_3$ și $KBiO_3$.

Combinațiile *sulfuroase* ale As, Sb și Bi, corespunzătoare oxizilor, pot fi obținute atât printr'o reacție directă a acestor elemente cu sulful la cald, cât și pe cale de descompunere cu substituire în soluție, de exemplu după ecuația:

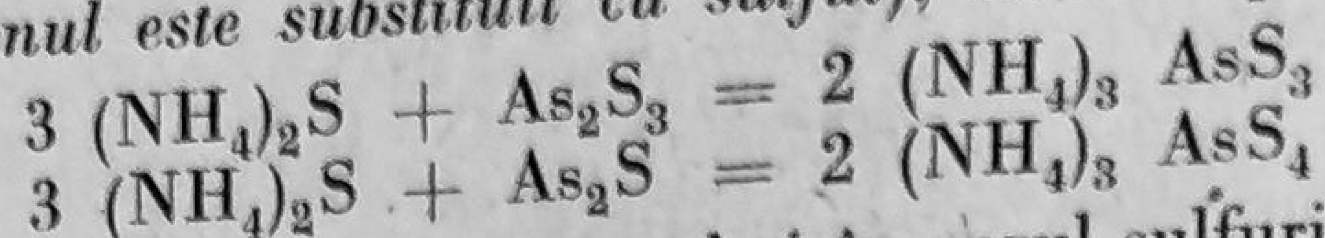


$$2\ BiCl_3 + 3\ H_2S = Bi_2S_3 \downarrow + 6\ HCl$$

Bi_2S_3 și Sb_2S_3 obținuți pe cale uscată (ca și de altfel cei naturali) sunt substanțe cristaline negre-cenușii. Bi_2S_5 se elimină din soluții sub formă de pulbere neagră cafenie, Sb_2S_3 și Sb_2S_5 sunt roșii portocaliu și, în sfârșit, As_2S_3 și As_2S_5 sunt de coloare galbenă deschis. Toate sulfurile enumerate sunt insolubile în apă cât și în acizi diluați (care să nu fie însă în același timp oxidanți), iar sulfurile de arsen sunt insolubile chiar și în HCl concentrat.

Din punct de vedere chimic, sulfurile de As, Sb și Bi au o mare asemănare cu oxizii acestor elemente. Tot așa cum oxizii de As și Sb prin reacție cu hidrații alcalini dau săruri ale acizilor H_3EO_3 sau H_3EO_4, sulfurile lor for-

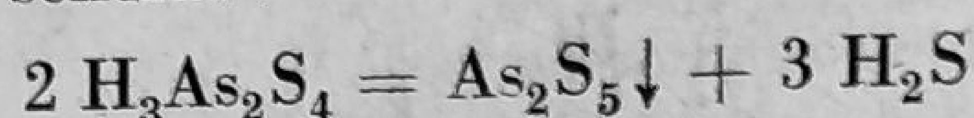
mează, cu metalele sulfuroase solubile, săruri ale *tioacizilor* respectivi (adică *acizi în care oxigenul este substituit cu sulful*), de exemplu după reacțiile :



$$3\,(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2\,(NH_4)_3\,AsS_3$$
$$3\,(NH_4)_2S + As_2S = 2\,(NH_4)_3\,AsS_4$$

Exact în același fel are loc procesul și în cazul sulfurilor stibiului. Dimpotrivă Bi_2S_3 nu reacționează cu sulfurile solubile. Prin urmare, sulfura se comportă analog oxidului insolubil în baze (Bi_2O_3)

Sărurile acizilor *tioarsenios* (H_3AsS_3), *tioarsenic* (H_3AsS_4) cât și ale tioacizilor corespunzători ai stibiului sunt destul de stabile și în stare liberă și în soluție, aceasta colorată de obicei în galben sau roșu. Compușii de Na, K și NH_4 se disolvă bine, iar majoritatea celorlalți, mai greu. In contrast cu sărurile lor, tioacizii sunt nestabili și se descompun ușor în sulfura corespunzătoare și hidrogen sulfurat, de exemplu după schema :



$$2\,H_3As_2S_4 = As_2S_5\downarrow + 3\,H_2S$$

De aceea, prin acidularea soluției, se precipită tiosarea sulfurii corespunzătoare. Formarea și descompunerea tiosărurilor elementelor examinate prezintă o mare importanță pentru analiza chimică calitativă.

34. In condiții obișnuite și la o încălzire nu prea puternică, în absența aerului, toate sulfurile considerate sunt complet stabile. De exemplu As_2S_3 se topește la 310° și fierbe la 707° fără descompunere, iar As_2S_5 se descompune în As_2S_3 și sulf abia la 500°.

Sulfurile arsenului au o întrebuințare practică în industria tăbăcăriei (la îndepărtarea părului de pe piei), în pirotehnie și în industria colorilor minerale ; Sb_2S_3 este utiizat în pirotehnie, în industria sticlei și a chibriturilor, Sb_2S_5 în industria cauciucului (la vulcanizare) ca și în medicina veterinară. Tioarseniții și tioarseniații sunt întrebuințați în cantități însemnate în combaterea dăunătorilor culturilor agricole.

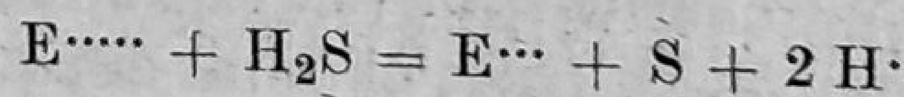
35. In afară de sulfurile sus amintite se cunosc de asemenea As_4S_3, As_4S_4, Bi_4S_4 și selenurile de As, Sb și Bi de tipul E_2Se_3. Toți acești compuși pot fi obținuți prin încălzirea unui amestec din elementele respective, luate în raporturi de greutate corespunzător formulelor.

36. Deoarece caracterele bazice ale : $As(OH)_3$ și $Sb(OH)_3$ se manifestă vădit mai slab decât pentru hidroxidul de bismut, precipitarea As și Sb *trivalenți* cu hidrogen sulfurat trebue dusă într'un mediu acid pentru a se deplasa echilibrul de disociere al ambilor hidroxizi, în sensul formării cationilor de $E^{\cdots}$. Acest fapt are loc într'un grad și mai mare la precipitarea sulfurilor de As și Sb *pentavalenți*, deoarece într'o reacție neutră a soluției, cu atât mai mult una alcalină, există o cantitate neînsemnată de ioni $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ și $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Numai într'un mare exces de acid (în special în cazul arsenului), echilibrul reacției reversibile :



$$EO'''_4 + 8\,H^{\cdot} \rightleftarrows E^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

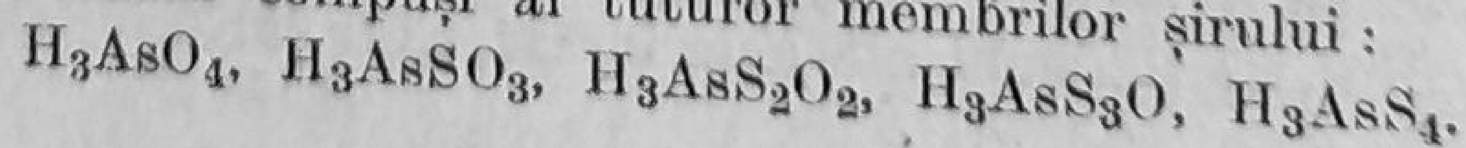
se deplasează suficient spre dreapta pentru ca să se poată forma precipitatul sulfurii E_2S_5. Aici are întotdeauna loc, odată cu precipitarea lui E_2S_5 și oxidarea hidrogenului sulfurat după schema :



$$E^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2S = E^{\cdot\cdot\cdot} + S + 2\,H^{\cdot}$$

Ca rezultat, la precipitarea cu hidrogen sulfurat a produșilor de As și Sb pentavalenți într'un mediu acid (de obicei clorhidric), se formează un amestec de sulfuri, iar precipitatul conține și sulf eliminat prin oxidarea H_2S. In cazul Sb, reducerea până la $E^{\cdots}$ are loc practic total, iar în cazul As compoziția precipitatului depinde mult de condițiile precipitării (temperatură, concentrație, etc.).

37. In afară compușilor de substituire completă a oxigenului prin sulf au fost obținute pentru As și Sb săruri a numeroși tioacizi intermediari. De exemplu în cazul acidului arsenic se cunosc compuși ai tuturor membrilor șirului :



$$H_3AsO_4,\ H_3AsSO_3,\ H_3AsS_2O_2,\ H_3AsS_3O,\ H_3AsS_4.$$

Prin formarea unor asemenea substanțe este condiționată solubilitatea sulfurilor de As și Sb cu alcali, de exemplu după reacția:



$$As_2S_5 + 6\,KOH = K_3AsS_4 + K_3AsSO_3 + 3\,H_2O.$$

Combinațiile *halogenate* ale As, Sb și Bi se formează ușor prin combinarea directă a elementelor. Pentru caracteristica desfășurării relativ energice a reacțiilor sunt comparate mai jos căldurile de formare ale sărurilor stibiului trivalent:

Sarea	SbF_3	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbJ_3
Căldura de formare (kcal/molg)	217	91	59	23

Halogenurile $EHal_3$ reprezintă în structura lor spațială piramide triunghiulare cu atomul de E în vârf și sunt cunoscute în toate combinațiile posibile, pe când dintre reprezentanții tipului $EHal_5$ au fost obținuți numai AsF_5, SbF_5, $AsCl_5$ și $SbCl_5$. In practică ne întâlnim aproape numai cu produșii de tipul ECl_3. Mai jos sunt confruntate unele din proprietățile lor:

Proprietatea	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
Căldura de formare (kcal/mol g) .	72	91	91
Starea de agregație în condiții obișnuite	lichid incolor	cristale incolore	cristale incolore
Temperatura de topire (°C) . . .	— 18	73	232
Temperatura de fierbere (°C) . .	130	223	447

Triclorurile de arsen și stibiu fumegă în aer umed, iar $BiCl_3$ este delicvescent. Cu clorurile unor metale monovalente ele sunt capabile să formeze complecși de tipul $M(ECl_4)$, $M_2(ECl_5)$ și $M_3(ECl_6)$.

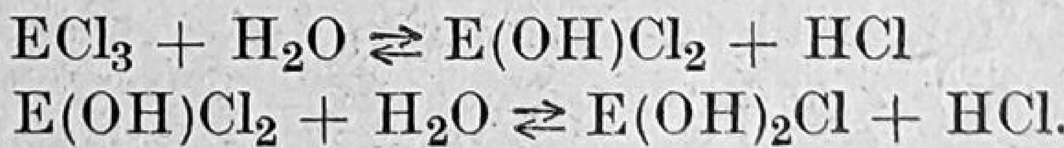
38. Asemeni celorlalți compuși ai As, clorura de arsen este extraordinar de toxică. Fiind cloranhidrida acidului arsenios, ea se descompune în apă, după ecuația:



$$AsCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows As(OH)_3 + 3\,HCl.$$

In opoziție cu hidroliza PCl_3, care are loc într'un mod analog, această reacție este deja vizibil reversibilă, iar prin adăugarea unui exces de HCl concentrat, echilibrul ei poate fi puternic deplasat spre stânga. Din cauza volatilității clorurii de arsen, echilibrul se deplasează în acelaș sens și prin fierberea soluției.

Deoarece proprietățile bazice pentru $Sb(OH)_3$ și $Bi(OH)_3$ se accentuează mult mai puternic decât pentru $As(OH)_3$ hidroliza $SbCl_3$ și $BiCl_3$ are loc, dar nu cu formare de bază liberă, ci de săruri bazice după schemele:



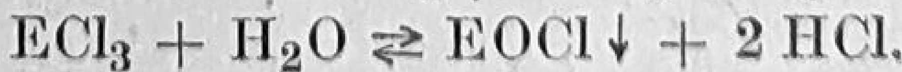
$$ECl_3 + H_2O \rightleftarrows E(OH)Cl_2 + HCl$$
$$E(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows E(OH)_2Cl + HCl.$$

Sărurile formate, de tipul $E(OH)_2Cl$, în cazul ambelor elemente considerate, pierd ușor o moleculă de apă, trecând în cloruri practic insolubile, respectiv ale antimonilului sau bismutilului (sau în cloroxizii de Sb și Bi) după schema:



$$E(OH)_2Cl = EOCl + H_2O.$$

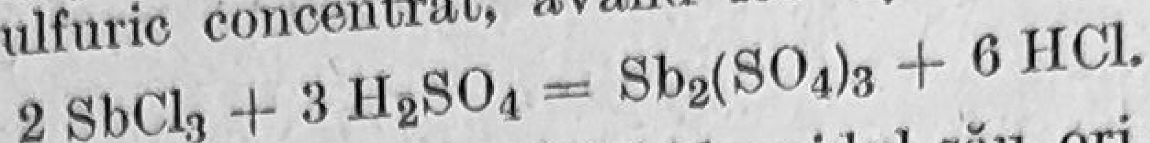
De aceea reacția de combinare a $SbCl_3$ și $BiCl_3$ cu apa are loc practic după schema:



$$ECl_3 + H_2O \rightleftarrows EOCl\downarrow + 2\,HCl.$$

Triclorura de stibiu este întrebuințată pentru vopsirea unor obiecte de fier sau oțel, cărora le dă un aspect mai pronunțat de oțel (țevile de pușcă, etc.).

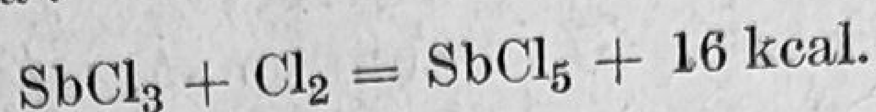
39. Prepararea $AsCl_3$ se conduce în practică prin trecerea unui curent de HCl uscat peste anhidridă arsenică, încălzită până la 180...200°. Obținerea $SbCl_3$ se face prin disolvarea de Sb_2S_3 pulverizat, în HCl concentrat fierbinte. Pentru ultima sare este interesantă reacția cu acid sulfuric concentrat, având loc ușor după ecuația:



$$2\ SbCl_3 + 3\ H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 6\ HCl.$$

Pentru a se obține $BiCl_3$, ori se disolvă în HCl hidroxidul său, ori se tratează cu apă regală bismutul metalic. După evaporare, sedimentul este supus unei distilări, în absența aerului. Este interesant faptul că, sub acțiunea luminii, $BiCl_3$ se înnegrește treptat, iar dus la întuneric își recapătă coloarea inițială. Prin încălzirea lui în vas închis, împreună cu bismut metalic, se formează Bi_2Cl_4 negru, delicvescent (cu temp. de topire 250°; se descompune în $BiCl_3$ și Bi pe la 300°). Pe o cale analoagă, poate fi obținut As_2J_4 roșu închis (astfel de combinații sunt necunoscute pentru stibiu).

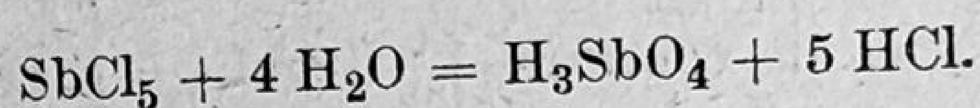
40. *Pentaclorura de stibiu* ($SbCl_5$) poate fi obținută prin combinarea directă a $SbCl_3$ cu clorul, după ecuația:



$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5 + 16\ kcal.$$

După structură, moleculele de $SbCl_5$ seamănă cu pentaclorura de fosfor (fig. 194); pentru trei atomi de clor avem $d_{SbCl} = 2{,}31$ Å, iar pentru ceilalți doi $d_{SbCl} = 2{,}43$ Å.

$SbCl_5$ reprezintă un lichid incolor, fierbând (cu pierderea parțială a clorului) la 140°. Sub o presiune scăzută, $SbCl_5$ distilă fără descompunere. Prin răcire, el congelează într'o masă cristalină, incoloră, topindu-se apoi la + 3°. Cu clorurile unui număr de metale monovalente, $SbCl_5$ formează lesne săruri complexe destul de stabile, de tipul $M[SbCl_6]$. Fiind cloranhidrida acidului antimonic, pentaclorura de Sb se descompune ușor în apă, după schema:



$$SbCl_5 + 4\ H_2O = H_3SbO_4 + 5\ HCl.$$

Această reacție se face cu apă saturată de clor (spre a se evita reducerea stibiului) și este cea mai comodă metodă pentru obținerea acidului antimonic pur. Cedând cu ușurință clorul, $SbCl_5$ are întrebuințări în sinteze organice.

41. *Pentaclorura de arsen*, analoagă cu $SbCl_5$, este complet nestabilă în condiții obișnuite și poate fi obținută numai la temperaturi scăzute. Este un lichid incolor, care se solidifică la — 40°, disociindu-se chiar la — 28° în mod vizibil în $AsCl_3$ și Cl_2.

42. *Fluorurile* elementelor citate sunt incolore. Confruntăm mai jos unele proprietăți ale lor:

Substanța	AsF_3	SbF_3	BiF_3	AsF_5	SbF_5	BiF_5
Starea de agregație în condiții obișnuite	lichid	solid	solid	gaz	lichid	solid
Temperatura de topire (°C)	— 13	292	730	— 80	+ 7	—
Temperatura de fierbere (°C)	63	—	—	— 53	150	550

Prin încălzirea până la 500° a trifluorurii de bismut într'un curent de fluor, pentafluorura de bismut sublimează în formă de ace cristaline albe. Acest compus reacționează violent cu apa (cu eliminare de ozon), iar în aer umed se îngălbenește imediat și devine apoi brun ca urmare a hidrolizei. Aceasta din urmă este caracteristică de asemenea și pentru fluorurile arsenului, pe când fluorurile stibiului hidrolizează cu mult mai puțin decât clorurile corespunzătoare. In particular, din soluția de SbF_3 nu precipită sărurile bazice. Fluorura de bismut este practic insolubilă în apă, dar se disolvă vizibil în soluții tari de KF și NH_4F cu formare de săruri complexe de tipul $M[BiF_4]$. Și pentru alte fluoruri examinate e foarte caracteristică formarea de complecși cu sărurile metalelor monovalente. Cele mai obișnuite tipuri ale complecșilor formați astfel, sunt: $M[EF_4]$ și $M[EF_6]$. Se cunosc și săruri de tipul $M_2[SbF_5]$ și $M_2[AsF_7]$. Fluorura de stibiu și unele combinații complexe ce derivă din ea, au aplicațiuni în industria textilă (la apretarea pânzeturilor).

43. *Bromurile* și *iodurile* de As, Sb și Bi sunt substanțe solide cristaline. Mai jos sunt confruntate unele dintre proprietățile lor mai importante:

Substanța	$AsBr_3$	$SbBr_3$	$BiBr_3$	AsJ_3	SbJ_3	BiJ_3
Coloarea	incol.	incol.	galben	roșu	roșu-rubin.	maro-negru
Temperatura de topire (°C)	33	97	218	141	167	439
Temperatura de fierbere (°C)	221	280	453	403	401	—

La SbJ_3, în afară de cele indicate mai sus, mai există încă o stare alotropică, galbenă, mai puțin stabilă. Căldurile de formare pentru $AsBr_3$ și AsJ_3 sunt respectiv de 46 și 14 kcal/molg. La fel cu fluorurile și clorurile, compușii considerați sunt capabili de a forma compuși complecși cu sărurile respective ale metalelor monovalente. In particular, compușii iodurii de bismut de tipul $M[BiJ_4]$ se întâlnesc în practica analizelor chimice. Apa descompune iodurile și bromurile, $EHal_3$, analog clorurilor.

Nu s'au obținut bromuri și cloruri de tip $EHal_5$ în stare liberă. Existența hipotetică a AsJ_5 nu se confirmă nici ea. Este cunoscută bromura stibiului pentavalent sub forma unor săruri complexe de tipul $M[SbBr_6]$ și acidul liber corespunzător de compoziția $HSbBr_6 \cdot 3\,H_2O$

44. Atât pentru stibiu cât și pentru bismut se cunosc *tiocombinații* respective sărurilor antimonilului și bismutilului, de exemplu *clorura de tioantimonil* (SbSCl) roșu cafeniu, *clorura de tiobismutil* (BiSCl) cenușie, etc. Aceste substanțe foarte stabile față de apă pot fi obținute prin acțiunea lui H_2S gazos asupra halogenurii corespunzătoare $EHal_3$, de exemplu după ecuația:



$$BiCl_3 + H_2S = BiSCl + 2\,HCl.$$

In acest caz, hidrogenul sulfurat reacționează cu totul analog apei. Intr'un fel asemănător, prin combinarea $SbCl_5$ cu H_2S se obține tioclorura incoloră $SbSCl_3$.

45. Amestecând $SbCl_3$ și $SbCl_5$, incolore, se formează un lichid cafeniu închis, în care are loc, după cât se pare, un echilibru după schema:



$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2\,SbCl_4.$$

In stare liberă, clorura stibiului tetravalent nu a fost obținută, totuși printr'o adăugare de RbCl sau CsCl la lichidul care-l conține, se depun cristale violet închis, corespunzător sărurilor complexe de tipul $M_2[SbCl_6]$. S'a mai obținut un complex de compoziție $Rb_2[SbBr_6]$ provenind dela $SbBr_4$, necunoscut în stare liberă. In soluție, aceste săruri sunt foarte nestabile și se descompun ușor în compușii respectivi ai stibiului tri- și pentavalent.

46. Pentru toate halogenurile de As, Sb și Bi citate mai sus este foarte caracteristică o tendință manifestată puternic spre *reacții de adiție* cu cele mai variate substanțe. De exemplu se cunosc produși de compoziție $AsF_3 \cdot 3\,NH_3$, $AsCl_3 \cdot 4\,NH_3$ $BiCl_3 \cdot NO$, $BiCl_3\,NO_2$, $BiCl_3 . NOCl$, $SbCl_5 \cdot NOCl$, $AsF_3 \cdot SCl_4$, $SbCl_5 \cdot POCl_3$, $SbCl_5 \cdot 2\,JCl$ și așa mai departe. Unele din ele sunt complet stabile, de exemplu produsul de compoziție $SbCl_5 . 6NH_3$ poate fi chiar sublimat, fără să se descompună.

47. Formarea nitrurilor nu este caracteristică pentru elementele subgrupei arsenului. Combinații de acest tip se formează probabil prin reacția halogenurilor $EHal_3$ cu o soluție de KNH_2 în amoniac lichid, dar sunt foarte nestabile.

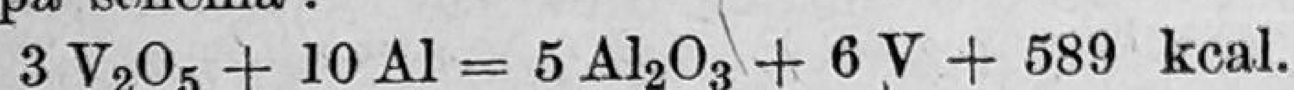
§ 8. **Subgrupa vanadiului**. Dintre membrii acestei subgrupe cel mai greu protoactiniul este încă puțin studiat, din punct de vedere chimic. Celelalte trei elemente, vanadiul, niobiul și tantalul se aseamănă între ele, aproximativ ca și Cr, Mo și W.

1. Vanadiul a fost descoperit de Seftroem în 1830, niobiul de către Gateed în 1801 tantalul de către Ekeberg în 1802. Protoactiniul a fost prevăzut de Mendeleev în 1870 și descoperit de Hahn și Meitner în 1917, dar în stare liberă a fost izolat abia de către Grosse în anul 1929.

Vanadiul este destul de răspândit în natură, alcătuind cca 0,005% din numărul total de atomi ai scoarței terestre. Acest element este totuşi extrem de împrăştiat. Însemnate acumulări de minereuri bogate sunt cunoscute numai în Peru, U.S.A. şi Africa, care sunt principalii furnisori de vanadiu. Anual se extrag pe glob câteva mii de tone de V. Mici urme de vanadiu există şi în unele minereuri de fier din U.R.S.S. (Urali, peninsula Colsc, Kerci). Metodele actuale de extragere a vanadiului din aceste minereuri permit Uniunii Sovietice de a se dispensa complet de importul lui.

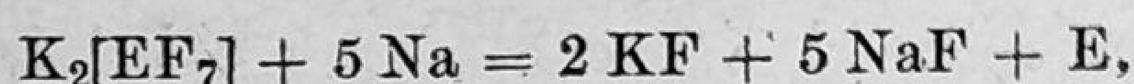
Conținutul din scoarța pământului în niobiu (2.10^{-4}%) şi tantal (2.10^{-5}%) este mult mai mic decât cel de vanadiu; primele se întâlnesc în special sub formă de minereuri denumite *colombit* [Fe $(NbO_3)_2$] şi *tantalit* [Fe $(TaO_3)_2$] în care sunt amestecate unul cu celălalt. Protoactiniul este conținut în permanență în zăcămintele de uraniu, însă în proporții neînsemnate 0,27 g Pa la 1000 kg U.

2. Prelucrarea tehnologică a minereurilor de V, Nb şi Ta se face mai întâi în scopul obținerii oxizilor lor. Elementele pot fi apoi separate de oxizi printr'o reacție la cald cu aluminiul metalic, după schema:



$$3\,V_2O_5 + 10\,Al = 5\,Al_2O_3 + 6\,V + 589\ \text{kcal.}$$

Tantalul şi niobiul pot fi obținuți în stare elementară din fluorurile lor complexe de tipul $K_2[EF_7]$ după schema:



$$K_2[EF_7] + 5\,Na = 2\,KF + 5\,NaF + E,$$

proces care are loc numai la temperaturi destul de înalte.

Vanadiul, niobiul şi tantalul sunt metale cenuşii cu aspectul oțelului, solide, dar nu casante, putând fi de aceea supuse unor prelucrări mecanice. Constantele lor fizice caracteristice sunt comparate mai jos:

Proprietatea	V	Nb	Ta
Greutatea specifică	5,9	8,5	16,6
Temperaturi de topire (°C)	1710	2500	3000
Temperaturi de fierbere (°C)	3000	3700	5300
Conductibilitatea electrică (Hg = 1) . . .	4	5	6

In stare compactă cele trei metale se disting prin stabilitatea lor extremă față de diferitele acțiuni chimice. In special în ceea ce priveşte Nb şi Ta, ei sunt insolubili în toți acizii (precum şi în apă regală) în afară de HF; vanadiul se disolvă numai în acizi (în afară de HF), care sunt în acelaşi timp şi oxidanți puternici, de exemplu HNO_3, apă regală. Soluțiile alcaline nu acționează asupra metalelor considerate, dar în alcalii topiți ele se disolvă cu încetul.

In formă de pulbere fină şi la o încălzire suficient de puternică, V, Nb şi Ta se combină energic cu oxigenul, clorul şi sulful. Toate trei metale sunt capabile să adsoarbă cantități însemnate de hidrogen, totuşi nu formează cu dânsul combinații determinate.

Vanadiul are o importanță industrială mai mare în raport cu celelalte două elemente considerate. El este în special folosit în metalurgie, ca materie

primă servind inițial ferovanadiul (25...50% V). Niobiul și Tantalul sunt încă relativ puțin întrebuințați, dar au serioase perspective de utilizare.

3. Protoactiniul elementar a fost obținut (în cantități de ordinul a sutimi de gram) prin descompunerea lui $PaCl_5$ prin încălzirea la temperaturi înalte, sub vacuum, cu ajutorul unei sârme de wolfram. El reprezintă un metal alb argintiu, strălucitor, care nu se oxidează la aer.

4. Solubilitatea hidrogenului în metalele subgrupei vanadiului, scade destul de repede la temperaturi înalte, după cum se vede din datele de mai jos, luate de exemplu pentru Nb:

Temperatura (°C)	20	200	300	400	500	600	700	800	900
Solubilitatea (cm³ H/g Nb)	104	93	88	77	47	25	10	6	4

Niobiul este capabil de adsorbi și oxigenul, în cantități mergând până la 0,8% în greutate.

5. Incorporarea în oțel a unor mici cantități de vanadiu (de ordinul 0,2%), îi mărește mult elasticitatea oțelului, rezistența la frecare și ruptură. In legătură cu aceasta, oțelul cu vanadiu este întrebuințat pe larg la fabricarea tuburilor pentru cazanele cu aburi, a motoarelor de avioane și automobile, a axelor, arcurilor etc. Aliajele de aluminiu cu adausuri de vanadiu pot avea o mare însemnătate pentru construcția hidroavioanelor și hidroglisoarelor, deoarece, în afară de o greutate redusă, ele se mai caracterizează și printr'o soliditate perfectă, printr o înaltă elasticitate cât și stabilitate față de acțiunea apei de mare. Unele aliaje de vanadiu au o mare valoare tehnică (de exemplu bronzul de V). Combinațiile vanadiului sunt utilizate în special în industria ceramică, a cauciucului, sticlei, coloranților, în fotografie și în medicină. Adeseori acestea servesc și ca buni catalizatori în unele reacții chimice (cu precădere în cele oxidante).

6. De o acțiune catalitică este legată, după cât se pare, rolul combinațiilor vanadice în procesele vitale ale unor plante, a căror cenușă (ca și a multor cărbuni de pământ) conține cantități relativ mari din acest element. Este demn de remarcat că petrolul mexican conține și el foarte mult vanadiu (până la 5% V_2O_5 în cenușă).

Combinațiile solubile ale vanadiului acționează ca otrăvuri puternice asupra organismului animal. Cu toate acestea, introducerea lor în mici doze cu titlu de experiență, în hrana taurilor cât și a porcilor, a dat rezultate foarte interesante; s'a observat o îngrășare neobișnuită a animalelor din cauza desvoltării unei violente pofte de mâncare. Există indicațiuni și asupra unei folosiri efective a combinațiilor de vanadiu în tratarea tuberculozei.

7. Intrebuințarea industrială principală a niobiului, consistă în introducerea lui în compoziția unor bare speciale de aliaj cu oțel destinate sudurii în construcții, întrucât prezența Nb mărește mult rezistența sudurilor.

8. După cum s'a văzut în timpul războiului trecut, tantalul (în formă de plăci subțiri ca și sârme), este un material de neînlocuit în chirurgia plastică și osoasă. Aceasta se datorează faptului că tantalul, spre deosebire de metalele întrebuințate în trecut pentru aceleași scopuri (Au, Ag, oțel etc.), nu irită deloc prin contact țesutul viu. Ca rezultat, plăcile craniene cât și agrafarea oaselor nu dăunează deloc activității vitale a organismului. Se citează cazul când s'a confecționat o ureche artificială din tablă de tantal și pe care s'a grefat atât de bine pielea, ce a fost transplantată de pe femur, încât ea nu a mai putut fi deosebită de o ureche normală.

9. Stabilitatea extraordinară a tantalului față de diferite acțiuni chimice, împreună cu înalta sa duritate, ductilitate și maleabilitate, fac din acest metal (ca și din Nb), un material deosebit de util pentru confecționarea diferitelor piese importante ale aparaturii industriei chimice. Numai prețul său mare constitue încă o piedecă pentru desvoltarea mai largă a întrebuințării sale. Fiind totuși mult mai ieftin decât platina, tantalul o elimină treptat din multe domenii de utilizare. Combinațiunile Nb și Ta nu au deocamdată nicio utilizare industrială.

10. Insolubilitatea Nb și Ta în acizi, care sunt totodată și oxidanți puternici, este probabil condiționată de acoperirea pe suprafața ambelor metale a unui strat foarte subțire

și foarte dens ce apără metalul de o acțiune ulterioară a acizilor, adică le face „pasive", la fel cu ceea ce se întâmplă, de exemplu, la crom.

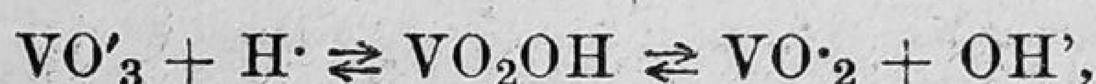
Mai tipice pentru vanadiu și analogii săi sunt compușii elementelor *pentavalente*. Se mai cunosc combinații corespunzând valențelor IV, III și II. Trecând la seria V-Nb-Ta, numărul acestora cât și stabilitatea lor scad repede. Toți acești compuși de valență inferioară a elementelor considerate nu prezintă deocamdată vreo importanță practică.

Oxizii elementelor pentavalente (E_2O_5) se formează în special prin încălzirea metalelor respective, fin pulverizate, într'un curent de oxigen. Dintre ei, V_2O_5 are un caracter acid, la Nb_2O_5 și Ta_2O_5 acest caracter scade mult, pe când Pa_2O_5 prezintă proprietăți bazice slabe.

V_2O_5, roșu (în pulbere, portocaliu), se topește la 685⁰. Deși este puțin solubil în apă, totuși soluția lui galbenă colorează în roșu hârtia de turnesol și conține *acid vanadic*, care este neizolat în stare liberă (HVO_3). *Anhidrida vanadică* este greu solubilă în acizi, pe când în hidrații alcalini se disolvă ușor formând vanadații respectivi, dintre care este practic mai important vanadatul de amoniu (NH_4VO_3), relativ puțin solubil în apă. In comerț acesta este preparatul de vanadiu obișnuit. Toate combinațiile solubile ale acestui element sunt foarte toxice.

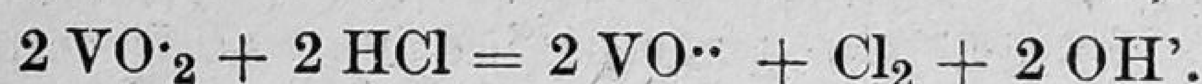
Nb_2O_5 și Ta_2O_5, incolore, sunt practic insolubile în apă. Sărurile lor respective, *niobații* și *tantalații*, pot fi ușor obținute prin topirea anhidridei respective cu un hidrat alcalin. In soluții apoase, niobații și tantalații sunt puternic hidrolizați.

11. Deoarece HVO_3 este un acid slab, ambele sensuri posibile de disociere electrolitică :



$$VO'_3 + H^{\cdot} \rightleftarrows VO_2OH \rightleftarrows VO^{\cdot}_2 + OH',$$

după probabilitatea desfășurării ei, sunt în raporturi reciproce unul față de celălalt. In soluții acide, acidul vanadic există chiar preponderent sub formă de ioni pozitivi de $VO^{\cdot}_2$, care se caracterizează prin proprietăți oxidante limpede manifestate. Astfel într'un mediu puternic acid, HCl este ușor oxidat de ei până la Cl liber. Reacția are loc după ecuația :

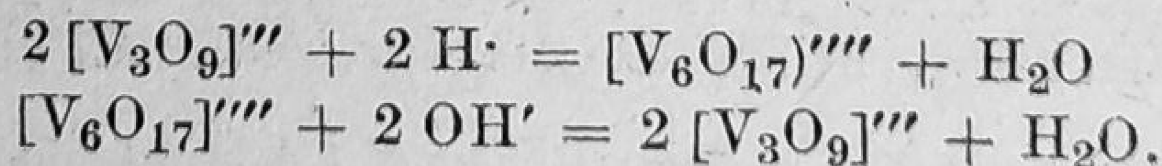


$$2\,VO^{\cdot}_2 + 2\,HCl = 2\,VO^{\cdot\cdot} + Cl_2 + 2\,OH'.$$

Numai vanadiții de Na și K se disolvă bine în apă, precum și vanadații a încă câtorva alte metale monovalente mai active. Soluțiile acestor săruri sunt sau incolore sau gălbui. Vanadații metalelor bi- și trivalente sunt de obiceiu greu solubili în apă.

12. In stare pură, vanadatul de amoniu este incolor, iar prin încălzire peste 30° pierde ușor o parte de amoniac și devine galben, colorație pe care o are și în soluție (solubilitatea 1 : 100 la temperatură obișnuită).

13. Coloarea galbenă a soluțiilor de vanadat de amoniu este datorită, după cât pare, prezenței unor ioni complecși V_3O_9''', ceea ce indică și rezultatele cercetărilor făcute asupra conductibilității electrice ale acestor soluții la temperatura punctelor lor de congelare. In afară de aceasta, este foarte caracteristică pentru vanadiu formarea sărurilor de tipul $M_4[V_6O_{17}]$ (așa numiți *hexavanadați*), a căror majoritate este colorată dela galben auriu până la roșu rubiniu. Trecerea dela *metavanadații* obișnuiți (cu ionul VO'_3 sau în soluție $V_3O'''_9$) la hexavanadați și invers, este legată de schimbarea reacției mediului, după cum se vede din ecuațiile :

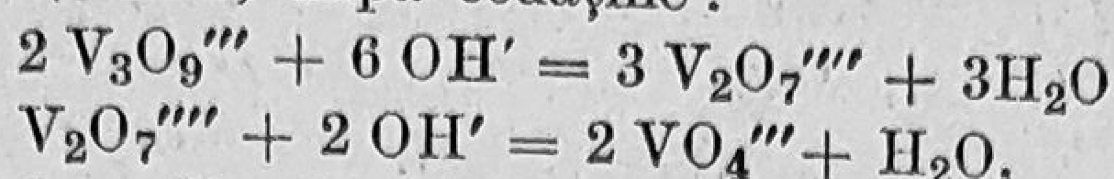




$$2\,[V_3O_9]''' + 2\,H^{\cdot} = [V_6O_{17}]'''' + H_2O$$
$$[V_6O_{17}]'''' + 2\,OH' = 2\,[V_3O_9]''' + H_2O.$$

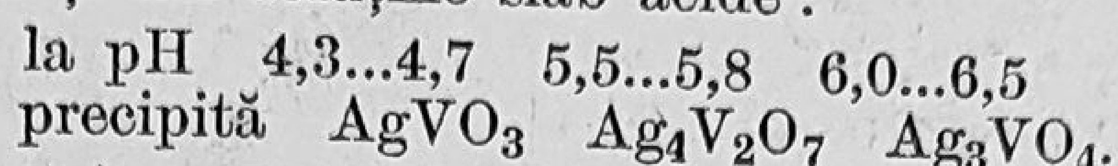
De aceea, la cristalizare în soluții acide se separă de obiceiu hexavanadații.

Schimbarea reacției acide a mediului în alcalină, condiționează formarea de anioni ai acizilor *piro-* și *ortovanadic*, după ecuațiile :



$$2\,V_3O_9''' + 6\,OH' = 3\,V_2O_7'''' + 3H_2O$$
$$V_2O_7'''' + 2\,OH' = 2\,VO_4''' + H_2O.$$

Invers, ortovanadatul de sodiu (Na_3VO_4) este descompus hidrolitic de către apă, la rece, până la pirovanadat $Na_4V_2O_7$, iar la fierbere până la metavanadat ($NaVO_3$). Sarea de argint corespunzătoare poate fi în condițiile unei dozări exacte a pH-ului mediului eliminată din toate trei formele cât și din soluțiile slab acide :



la pH 4,3...4,7 5,5...5,8 6,0...6,5
precipită $AgVO_3$ $Ag_4V_2O_7$ Ag_3VO_4.

Ca urmare a prezenței unor astfel de săruri se poate stabili o asemănare a formelor hidratate ale acizilor vanadic și fosforic. Dimpotrivă, tendința puternică a primului într'un mediu acid spre polimerizare apropie vanadiul mai curând de crom și nu de fosfor.

14. Dintre combinațiile oxigenate ale niobiului, un produs mai obișnuit este niobatul de sodiu, incolor și greu solubil, de compoziție $NaNbO_3 \cdot 3\,H_2O$, separându-se printr o tratare cu apă a unei topituri în comun de $Nb_2O_5 \cdot NaOH$. Anhidrida tantalică, prin topire cu hidrați alcalini, este capabilă de a forma compuși de formulă generală $xM_2O \cdot yTa_2O_5$ cu cele mai diferite valori pentru x și y. Dintre ele este relativ solubil în apă numai tantalatul de potasiu, corespunzând compoziției : $4\,K_2O \cdot 3\,Ta_2O_5$ ($x = 4$, $y = 3$) și care se elimină din soluție sub formă de cristal hidratat cu 16 molecule de apă. Sarea analoagă a sodiului formează un cristal hidratat greu solubil în apă, de compoziție $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 25\,H_2O$.

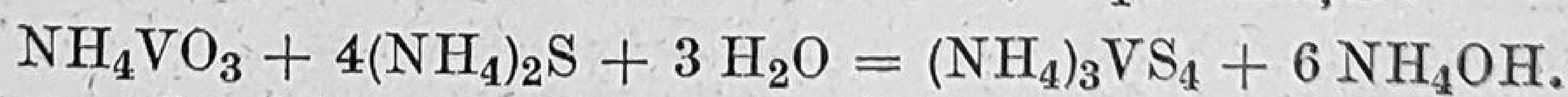
15. Prin diluarea sau acidularea soluțiilor de niobați și tantalați, se depun precipitate albe, gelatinoase, ale hidraților de Nb_2O_5 sau Ta_2O_5, conținând cantități de apă variabile. Din cauza acestei situații nu se pot atribui acizilor niobic și tantalic oarecare formule determinate. Deshidratarea precipitatelor prin încălzire este însoțită (prin pierderea restului apei de hidratare), de o puternică înfierbântare a masei cauzată de o eliminare însemnată de căldură datorită trecerii anhidridelor respective dela o stare amorfă la una cristalină (*căldura de cristalizare*). Ambii hidrați sunt solubili nu numai în soluții concentrate de hidrați alcalini, ci și în acizi tari, ceea ce indică prezența unor semne vizibile de amfoteritate.

16. Pentru toate cele trei elemente ale subgrupei este foarte caracteristică formarea de combinații *peroxidice*. Prin acțiunea H_2O_2 asupra soluțiilor metavanadaților se obțin sărurile galbene respective ale peroxidului, de compoziție HVO_4, neizolat în stare liberă și derivând dela acidul metavanadic (HVO_3), pe calea substituirii unui oxigen cu grupa perioxidică $-O-O-$. Multe din aceste săruri au fost obținute și în stare solidă. Se mai cunosc pentru vanadiu un număr de săruri peroxidice colorate mai intens, de tipul $M_4[V_2O\,x]$ cu $x = 11...13$.

17. Prin acțiunea H_2O_2 asupra soluțiilor apoase ale topiturii de Nb_2O_5 și Ta_2O_5 cu KOH se formează săruri peroxidice incolore, de compoziție K_3EO_8. Săruri analoage au fost separate în stare liberă și pentru alți cationi. Toate derivă dela ortoniobații și tantalații (M_3EO_4) respectivi, pe calea substituirii tuturor celor patru oxigeni cu grupe perioxidice $-O-O-$, Nb și Ta rămânând pentavalenți.

Prin acțiunea H_2SO_4 diluat asupra soluțiilor de perniobați și de pertantalați pot fi obținuți (sub formă de cristale hidratate), peracizi liberi ai Nb și Ta. In opoziție cu sărurile lor, ei corespund formei *meta* HEO_4. Ambii peracizi se deosebesc prin stabilitatea lor destul de mare. De exemplu cristalul hidratat $HNbO_4$, galben ca lămâia, este descompus de acidul sulfuric diluat (cu pierdere de H_2O_2) numai la încălzire.

18. Prin acțiunea sulfurii de amoniu asupra soluțiilor de NH_4VO_3, lichidul se colorează în roșu vișiniu, ca urmare a formării de *tiosăruri*, după ecuația :



$$NH_4VO_3 + 4(NH_4)_2S + 3\,H_2O = (NH_4)_3VS_4 + 6\,NH_4OH.$$

In stare solidă *tiovanadatul* de amoniu reprezintă niște cristale violet-negre, ușor solubile în apă. Prin acidularea soluției se separă V_2S_5 brun, care poate fi obținut și sub forma unei pulberi negre prin încălzirea V_2O_5 cu sulf până la 350°. Incălzit la aer, el arde până la V_2O_5, iar în absența aerului începe să se descompună pe la 400° în V_2S_3 și sulf. In apă, V_2S_5 este practic insolubil, fiind însă ușor solubil în hidrații alcalini cât și în sulfură de amoniu.

Produșii *halogenați* ai elementelor pentavalente din subgrupa considerată

nu sunt caracteristice pentru vanadiu. Prin încălzirea niobiului metalic sau a tantalului într'un curent de clor sau în vapori de brom pot fi obţinuţi $TaCl_5$, incolor, $NbCl_5$, galben şi $NbBr_5$, roşu rubiniu; prin reacţia clorurilor cu HF anhidru se obţin fluorurile EF_5 incolore. Temperaturile de topire cât şi de fierbere ale acestor combinaţii sunt confruntate mai jos:

Substanţa	NbF_5	$NbCl_5$	$NbBr_5$	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$
Temperatura de topire (°C)	76	194	150	97	221	240
Temperatura de fierbere (°C)	229	241	270	230	233	320

Cu apă ele se descompun eliminând un precipitat respectiv de acid niobic sau tantalic ($E_2O_5.xH_2O$). La bromuri şi cloruri lipseşte tendinţa pentru formarea de complecşi. Dimpotrivă, pentru fluoruri, această tendinţă este foarte caracteristică, iar majoritatea combinaţiilor complexe care derivă din ele corespund tipului $M_2(EF_7)$ unde M este un metal monovalent.

19. Densitatea vaporilor pentahalogenurilor de niobiu şi tantal, menţionate mai sus, corespunde formulelor mai simple $EHal_5$. Pentaiodurile ambelor elemente sunt puţin stabile, dar pot fi totuşi obţinute, după cât se pare.

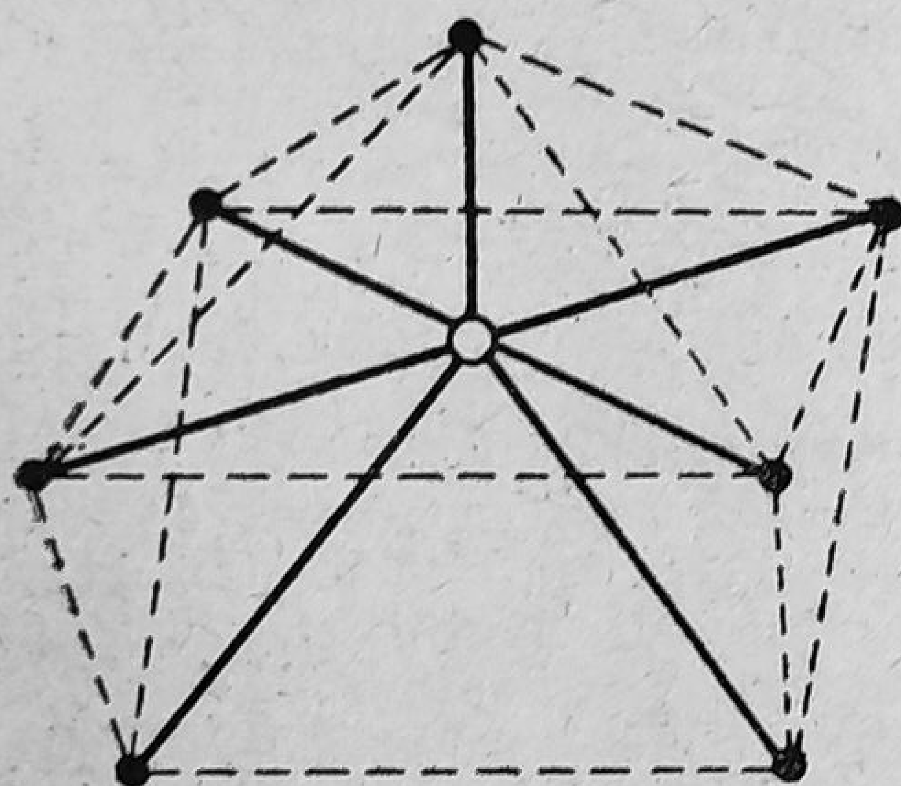


Fig. 198.— Structura ionului $(NbF_7)^{2-}$

20. Structura spaţială a complecşilor de tipul $M_2[EF_7]$ a fost studiată prin metoda analizei roentgenografice a cristalelor. Structura ionului $[EF_7]^{2-}$, atât pentru niobiu cât şi pentru tantal, corespunde tipului arătat în fig. 198.

21. Pentru ambele elemente se cunosc de asemenea complecşi de tipul $M[EF_6]$, iar pentru tantal şi de tipul $M_3[TaF_8]$. Acidul ortotantalic liber se separă sub forma unor cristale incolore, care se topesc la + 15°, de compoziţie $H[TaF_6]$. 6 H_2O. Dintre toţi aceşti compuşi complecşi *fluorotantalul de potasiu* are o importanţă mai mare; este incolor şi greu solubil în apă rece. El are compoziţia $K_2[TaF_7]$ şi se formează lesne prin disolvarea Ta_2O_5 în acid fluorhidric, conţinând KF. Această sare, care se elimină fără apă de cristalizare, este mult mai solubilă la cald decât la rece şi poate fi de aceea uşor purificată prin recristalizare (din soluţii acidulate cu HF pentru evitarea hidrolizei). De aceea ea este folosită de obicei pentru eliminarea impurităţilor din tantal, în special pentru separarea lui de niobiu, a cărui sare analoagă este mult mai solubilă în apă. Sarea purificată prin recristalizare poate fi apoi trecută în Ta_2O_5 prin evaporare cu H_2SO_4 concentrat. $K_2[PaF_7]$ incolor este mai greu solubil în apă decât $K_2[TaF_7]$.

22. Nu se cunosc pentru vanadiul pentavalent clorura şi bromura, iar fluorura sa reprezintă o substanţă cristalină, incoloră, cu temperatura de fierbere la 111°. Cu apa, VF_5 hidrolizează cu formare de acid vanadic. Din combinaţiile sale complexe a fost obţinut $Tl[VF_6]$ incolor, cristalin.

23. Dintre halogenurile protoactiniului a fost mai bine studiat $PaCl_5$, care este o substanţă cristalină incoloră, topindu-se la 301° şi posedând o înaltă elasticitate a vaporilor. Cu apa, $PaCl_5$ hidrolizează cu formare de HCl şi a hidroxidului protoactiniului pentavalent. Reacţia sa analitică mai caracteristică este precipitarea lui din soluţii puternic acide sub formă de fosfat.

24. In afară de combinaţiile halogenate pure, sunt foarte caracteristice pentru vanadiu şi niobiu (dar nu pentru tantal) *oxihalogenurile* de formulă generală $EOHal_3$. Dintre ele, VOF_3 reprezintă cristale albe-gălbui cu temperatura de topire de cca 300° şi temperatura de fierbere 480°.

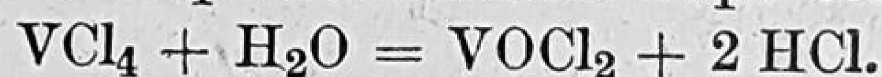
Cu fluorurile de potasiu, sodiu și alte metale aceasta e capabilă să dea compuși dubli de compoziție 3 MF . 2 VOF_3. Se cunosc și complecși de tipurile 3 MF . 2 VO_2F și 2 MF . VO_2F derivând dela oxifluorurile mai bogate în oxigen ale vanadiului $VOCl_3$, galben, care este un lichid ce se solidifică la 80°, fierbe la 127° fără descompunere și poate fi obținut prin acțiunea HCl uscat asupra lui V_2O_5 încălzit (în prezență de P_2O_5 pentru legarea apei formate în reacție). $NbOF_3$, incolor, formează cu fluorurile de potasiu, sodiu etc., compușii dubli de tipurile 2 MF . $NbOF_3$ și 3 MF . $NbOF_3$. In ceea ce privește $NbOCl_3$, incolor acesta sublimează pe la 400°, iar la încălzire mai puternică se descompune în Nb_2O_5 și $NbCl_5$. Spre deosebire de $VOCl_3$, el formează cu clorurile unor metale monovalente, compuși dubli de tipurile MCl . $NbOCl_3$ și 2 MCl . $NbOCl_3$. Densitatea vaporilor $VOCl_3$ și $NbOCl_3$ corespunde formulelor simple. Bromurile respective $EOBr_3$ sunt puțin stabile, iar la o încălzire mai puternică se descompun. Cu apa, toate oxihalogenurile considerate hidrolizează formând respectiv acid vanadic sau niobic.

Dintre elementele subgrupei compușii de valență inferioară sunt caracteristici numai pentru vanadiu. *Bioxidul* lui (VO_2), negru albăstrui, se disolvă în hidrații alcalini puternici cât și în acizi. Este prin urmare *amfoter*. Dimpotrivă, ambii oxizi inferiori V_2O_3 și VO, colorați în negru, posedă numai proprietăți *bazice*. Compușii celor trei oxizi cât și ai diferiților acizi în soluție au culori caracteristice : sărurile VO_2 în mare măsură sunt albastre, V_2O_3 sunt colorate în verde și VO în violet. Compușii alcalini ai VO_2 au de obiceiu o colorație brună sau neagră. Sub acțiunea oxidanților (în multe cazuri chiar a oxigenului din aer) toate aceste combinații trec ușor în V_2O_5 sau în săruri ale acidului vanadic.

25. Oxidul (VO_2) corespunzând vanadiului pentavalent, poate fi obținut prin reducerea prudentă a lui V_2O_5. Pentru obținerea NbO_2, negru-albăstrui și TaO_2, negru, se cere din contră, o reducere foarte energică a oxizilor superiori de Nb și Ta (cu hidrogen sau magneziu la temperaturi înalte). Prin încălzire la aer toți trei bioxizii trec ușor în anhidridele respective E_2O_5.

26. Sărurile formate prin reacția VO_2 cu hidrați alcalini, poartă denumirea de *vanadiți* și provin dela isopoliacidul de compoziție $H_2V_4O_9$ (sau H_2O . 4 VO_2). Vanadiții de sodiu și potasiu, ușor solubili, cristalizează după tipul $M_2[V_4O_9]$. 7 H_2O. Prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra soluțiilor lor se formează tiovanadiți ușor solubili, de compoziție nestudiată până acum. Vanadiții metalelor bi- și trivalente sunt practic insolubile în apă.

27. *Tetraclorura de vanadiu* poate fi obținută prin reacția directă a elementelor încălzite și reprezintă un lichid greu, colorat în roșu-brun (temp. de topire — 26°, temp. de fierbere 152°). Densitatea vaporilor săi corespunde formulei VCl_4 și prin încălzire se descompune încet în VCl_3 și Cl. Cu apa hidrolizează după ecuația :



$$VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2\,HCl.$$

Trecând vaporii de VCl_4 peste clorurile de K, Rb și Cs încălzite până la 400°, se formează compuși de adiție colorați respectiv în cafeniu, roșu-roz și violet. Prin acțiunea clorului gazos asupra unui amestec de VCl_4 și S_2Cl_2, pot fi obținute cristale negre ale compusului dublu VCl_4 . SCl_4, care se topesc la 32°.

28. Printr'o încălzire îndelungată de VCl_4 cu HF anhidru, se obține o pulbere neagră-cafenie de VF_4. Prin încălzirea ei într'o atmosferă de azot, până la 300°, ea se descompune în VF_3 și VF_5. Tetrafluorura de vanadiu este extrem de higroscopică și hidrolizează ușor cu apa, formând VOF_2, care cu fluorurile unor metale dă compușii dubli, mai ales de tipul $M_2[VOF_4 . HO_2]$. Se cunosc totuși și săruri anhidre, de exemplu : $K_2[VOF_4]$ și $(NH_4)_3[VOF_5]$. Spre deosebire de oxifluorură, $VOCl_2$ nu formează cu clorurile metalice compuși dubli.

29. Sărurile formate de către bioxidul de vanadiu cu acizi, provin dela cationul bivalent $VO^{\cdot\cdot}$, așa numit *vanadil*. Dintre ele $VOCl_2$ poate fi obținută în mod foarte simplu disolvând V_2O_5 în acid clorhidric concentrat. In stare solidă, clorura de vanadil are o colorație verde ; este foarte higroscopică, disolvându-se ușor în apă și dând o soluție colorată în albastru sau brun (în funcție de condițiile experienței). O colorație albastră o dă

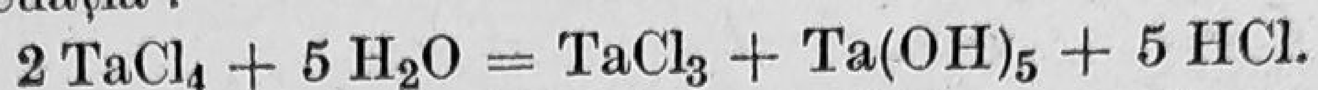
și $VOBr_2$, negru-brun, atunci când e disolvat în apă. Sulfatul de vanadil ($VOSO_4$) este cunoscut sub două forme: insolubilă și solubilă în apă. Prima, verde-cenușie, se obține dintr'a doua prin încălzirea ei cu H_2SO_4 conc. până la 260°. A doua, albastră, poate fi obținută, prin încălzirea celei dintâi cu o cantitate mică de apă, până la 130°, sau prin disolvarea de VO_2, la cald, în H_2SO_4 diluat. Pentru tipul examinat se cunosc un număr de cristale hidratate colorate în diferite nuanțe de albastru. Stând un timp îndelungat, soluțiile de $VOSO_4$ depun un precipitat verde, de hidrat al bioxidului de vanadiu, ca rezultat al hidrolizei. Cu sulfații altor metale, $VOSO_4$ formează compuși dubli în special de tipurile $M_2SO_4 \cdot 2\,VOSO_4$ și $M_2SO_4 \cdot VOSO_4$. și unii și alții se elimină de obiceiu cu apa de cristalizare în precipitat. Sulfatul de vanadil are întrebuințări în fotografie, iar clorura lui ca fixător la apretarea stofelor.

30. *Tetraclorura de tantal*, analoagă VCl_4, poate fi obținută pe calea descompunerii $TaCl_5$ prin încălzire. In acest mod are loc mai întâi descompunerea în $TaCl_3$ și clor, după care $TaCl_3$ reacționează cu excesul de $TaCl_5$, formând $TaCl_4$:



$$TaCl_3 + TaCl_5 \rightleftarrows 2\,TaCl_4.$$

Tetraclorura de tantal este o substanță solidă, de coloare verde închis și care se descompune ușor cu apa după ecuația:



$$2\,TaCl_4 + 5\,H_2O = TaCl_3 + Ta(OH)_5 + 5\,HCl.$$

Mersul procesului indică limpede nestabilitatea stării tetravalente pentru tantal.

31. Oxidul vanadiului *trivalent* V_2O_3, poate fi obținut prin reducerea V_2O_5 cu hidrogen, la cald. El se disolvă în acizi, formând săruri cu cationul $V^{\cdots}$ colorate în verde. Aceste săruri sunt reducători foarte puternici și în soluții sunt oxidate treptat, chiar de către oxigenul din aer. Prin acțiunea unor soluții alcaline asupra acestora, se depune un precipitat verde de $V(OH)_3$, care se oxidează extrem de repede la aer.

32. Prin disolvarea V_2O_3 în acid fluorhidric și evaporarea soluției se poate obține un cristal hidratat verde închis al fluorurii vanadiului trivalent $VF_3 \cdot 3\,H_2O$. Cu fluorurile unui număr de metale mono- și bivalente, VF_3 formează combinații complete de tipul M_2VF_5 (care se elimină de obiceiu cu apa de cristalizare), cât și M_3VF_6.

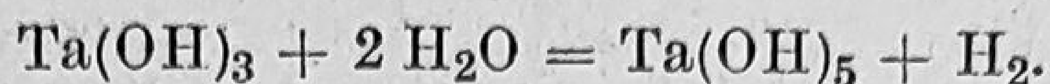
33. *Triclorura de vanadiu* poate fi obținută prin descompunerea la cald a VCl_4 și reprezintă cristale roș-violet, volatile, ușor solubile în apă, colorând în verde soluția. Printr'o concentrare suficientă a soluției (în absența oxigenului din aer), se separă un cristal hidratat higroscopic, verde, de compoziție, $VCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Bromura și iodura analoage VCl_3 se aseamănă în general cu aceasta prin însușiri, dar se deosebesc printr'o stabilitate mult mai mică. Astfel, triiodura de vanadium este cunoscută numai sub formă de cristal hidratat (cu $6\,H_2O$), care poate fi obținut numai la temperaturi în jurul lui 0°. Pentru elementele citate nu este caracteristică formarea de complecși cu halogenurile altor metale. Dimpotrivă, compușii lor cu amoniacul sunt destul de stabili.

34. Prin reducerea soluției de V_2O_5 în acid sulfuric (de exemplu pe cale electrolitică), se obține un lichid verde, din care se elimină printr'o concentrare suficientă, un precipitat verde cristalin, de compoziție $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12\,H_2O$, fiind probabil prin structura lui un acid complex $H[V(SO_4)_2] \cdot 6\,H_2O$. Prin încălzirea prudentă a acestui precipitat până la 180° se poate obține $V_2(SO_4)_3$, galben și insolubil în apă. Cu sărurile sulfurice ale unui număr de metale monovalente, sulfatul vanadiului trivalent formează ușor compuși complecși, în special de tipul $M[V(SO_4)_2] \cdot 12\,H_2O$. Aceste săruri sunt în majoritatea lor colorate în diferite nuanțe de violet, iar prin disolvarea lor în apă se obțin soluții verzi (care prin diluare cu multă apă devin galbene-brune, ca urmare a începerii hidrolizei). In concentrații suficient de mari, sărurile în chestiune sunt relativ stabile față de oxigenul din aer și se oxidează numai cu timpul.

35. V_2S_3, negru-cenușiu, poate fi obținut prin încălzirea oxizilor vanadiului într'un curent de H_2S. Este foarte stabil față de acizii care nu sunt în același timp și oxidanți, dar se disolvă în HNO_3 diluat și reacționează cu explozie cu acidul azotic concentrat. Prin încălzirea lui V_2S_3 într'un curent de hidrogen, se formează VS, roșu-cafeniu, analog primului prin unele proprietăți.

36. $NbCl_3$, negru și $TaCl_3$, verde închis, pot fi preparați prin descompunerea termică a clorurilor respective ECl_5. In apă rece, fără a se descompune, se disolvă cu coloarea respectivă albastră ($Nb^{\cdots}$) sau verde ($Ta^{\cdots}$) a lichidului. Ambele soluții se caracterizează prin proprietăți reducătoare extrem de puternice și se oxidează treptat chiar sub acțiunea oxigenului din aer. Prin evaporare sub vacuum a unei soluții de $TaCl_3$, conținând un exces

de HCl, se depune un precipitat de sare bazică foarte stabilă, de compoziţie 2 $TaCl_3 \cdot TaOCl \cdot 3\,H_2O$. Prin acţiunea hidraţilor alcalini asupra soluţiilor de $TaCl_3$ se precipită $Ta(OH)_3$, verde, care este un reducător atât de puternic, încât fierbându-l cu apă, se descompune după ecuaţia :



$$Ta(OH)_3 + 2\,H_2O = Ta(OH)_5 + H_2.$$

Prin reducerea $TaBr_5$ cu hidrogen, la 700°, se poate obţine $TaBr_3$, verde cenuşiu.

37. Oxidul aferent vanadiului *bivalent* (VO) se formează ca o pulbere neagră prin încălzirea V_2O_5 până la 1700° într'un curent de hidrogen. Suboxidul de vanadiu conduce destul de bine curentul electric, nu se disolvă în apă, dar se disolvă uşor în acizi diluaţi, formând sărurile respective, colorate violet după coloarea cationului $V^{\cdot\cdot}$ Aceştia sunt reducători extrem de puternici şi în absenţa oxidanţilor elimină treptat din apă hidrogen gazos. Prin acţiunea hidraţilor alcalini asupra soluţiilor lor, se poate obţine un precipitat brun de $V(OH)_2$, care nu se separă totuşi în stare pură din cauza oxidabilităţii lui extrem de uşoare.

38. *Biclorura de vanadiu* (VCl_2), poate fi obţinută sub formă de cristale verzi, higroscopice, pe calea trecerii unui amestec de hidrogen şi de vapori de VCl_4 printr'un tub încins. Soluţia sa apoasă, violetă, devine repede verde, ca urmare a oxidării $V^{\cdot\cdot}$ până la $V^{\cdot\cdot\cdot}$. In alcool, VCl_2 se disolvă cu o coloraţie albastră, în eter capătă o coloare galben-verzuie. Proprietăţi asemănătoare are şi bromura respectivă (VBr_2). Pentru ambele halogenuri se cunosc complecşi amoniacali destul de stabili.

Sulfatul vanadiului bivalent se formează prin reducerea soluţiilor sulfurice ale unor combinaţii de vanadiu cu zinc metalic (sau pe cale electrolitică). El poate fi izolat sub formă de cristal hidratat roşu-violet (fiind ferit însă de oxidare), de compoziţie $VSO_4 \cdot 7\,H_2O$. Cu sărurile sulfurice ale unor metale monovalente, VSO_4 dă săruri duble de tipul $M_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6\,H_2O$. Acestea sunt relativ greu solubile şi mai stabile decât sulfatul vanadiului bivalent însuşi.

39. $TaCl_2$ verde închis, nevolatil, poate fi preparat prin descompunerea termică a $TaCl_3$ la 500···600°, având loc după ecuaţia :



$$3\,TaCl_3 = 2\,TaCl_2 + TaCl_5.$$

Cu toate că $TaCl_2$ este practic insolubil în apă, el este oxidat chiar la rece de către H_2O cu eliminare de H şi formare de ioni de $Ta^{\cdot\cdot\cdot}$.

40. Prin încălzirea V, Nb şi Ta fin pulverizaţi într'un curent de azot pot fi obţinute *nitruri* de formulă generală EN. Nitrura de vanadiu se formează şi prin calcinarea NH_4VO_3 în absenţa aerului. Toate trei substanţe sunt pe deplin stabile faţă de apă şi se disting prin greaua lor fuzibilitate. De exemplu TaN se topeşte abia la 3090°.

Prin confruntarea elementelor subgrupei vanadiului cu fosforul şi azotul se observă o acută divergenţă a proprietăţilor diverşilor compuşi de valenţă inferioară pe de o parte, iar pe de altă parte un mers cu totul regulat al transformării caracterului chimic al oxizilor superiori în tot şirul N-Pa. Intr'adevăr, N_2O_5 este o anhidridă acidă tipică a unui acid foarte puternic, pe când Pa_2O_5 se caracterizează prin proprietăţi bazice, iar P_2O_5, V_2O_5, Nb_2O_5 şi Ta_2O_5 constitue o trecere succesivă dela unii la ceilalţi. Dimpotrivă, elementele subgrupei arsenului, foarte asemănătoare cu N şi P în compuşii valenţelor inferioare, nu dau o transformare regulată caracterului chimic al oxizilor superiori prin trecerea dela N la Bi. Ca o bună ilustrare a celor expuse poate servi confruntarea de mai jos a căldurilor de formare a oxizilor E_2O_5 din elemente kcal/molg.

Sb	As	P	N	P	V	Nb	Ta
230	218	360	13	360	437	463	499

IV			
C	6	12,010	4 2
Si	14	28,06	4 8 2
Ti	22	47,90	2 10 8 2
Ge	32	72,60	4 18 8 2
Zr	40	91,22	2 10 18 8 2
Sn	50	118,70	4 18 18 8 2
Hf	72	178,6	2 10 32 18 8 2
Pb	82	207,21	4 18 32 18 8 2
Th	90	232,12	8 10 18 32 18 8 2

X. GRUPA a IV-a a SISTEMULUI PERIODIC

Ca şi în grupa precedentă, în ceeace priveşte structura electronică a *atomilor neutri*, C şi Si sunt strâns legate de Ge, cât şi de elementele care urmează imediat după acesta. Valenţa maximă a tuturor acestor elemente trebue să fie aceeaşi atât prin pierdere cât şi prin câştigare de electroni şi egală cu *patru*. Ţinând seama că volumul atomilor se măreşte prin trecere dela C la Pb se poate presupune că tendinţa lor spre completarea stratului lor periferic până la opt electroni va slăbi pentru acest rând, iar aceea pentru pierderea de electroni va creşte. In strânsă legătură cu aceasta trebue să aibă loc o slăbire de caracter metaloidic al elementelor cât şi o întărire a caracterului lor metalic la trecerea dela C spre Pb.

Cea mai mare deosebire dintre elementele grupei secundare a titanului de cele ale siliciului şi carbonului, din punct de vedere al structurii lor electronice, trebue să fie bazată pe absenţa completă a unei tendinţe ce se observă la primele spre o completare a stratului lor periferic până la opt electroni. Paralel cu acestea, prin analogie cu grupele secundare ale vanadiului, cromului şi manganului, ne putem aştepta ca elementele grupei secundare ale titanului să prezinte o mare asemănare cu siliciul în cazurile când vor poseda maxima lor valenţă pozitivă.

§ 1. **Carbonul**. Carbonul nu face parte dintre elementele cele mai răspândite din natură — din numărul total al atomilor scoarţei pământului numai 0,14 este reprezentat de el. Cu toate acestea rolul jucat de carbon în natură este extrem de mare, deoarece compuşii lui sunt baza întregii vieţi organice.

Formele sub care se prezintă carbonul în natură sunt foarte variate. In afară de ţesuturile tuturor organismelor vii cât şi a produselor descompunerii lor (cărbunele de piatră, ţiţeiul, ş.a.m.d.) cărbunele intră în compoziţia multor minereuri care au, în genere, formula generală MCO_3, în care M este un meta

bivalent. Cel mai răspândit dintre aceste minereuri este carbonatul de calciu ($CaCO_3$) care se găsește uneori în mari cantități în diferite locuri ale scoarței pământului. Atmosfera conține carbon sub formă de bioxid (CO_2). Acesta din urmă se găsește de asemenea disolvat în mai toate apele naturale.

Carbonul liber se întâlnește sub două forme simple: *diamantul* și *grafitul*. Neținând seama de unele impurități putem adăuga la aceste 2 forme și o a 3-a — așa numitul *cărbune amorf* reprezentat de negrul de fum cât și de cărbunele obișnuit. Prin proprietățile lui fizice, diamantul se deosebește foarte mult de celelalte 2 forme. Diamantul curat este incolor, transparent și cel mai dur dintre toate mineralele cunoscute. Densitatea lui este egală cu 3.5. Grafitul este o masă unsuroasă la pipăit, cenușie și opacă, a cărei densitate este egală cu 2,2. Spre deosebire de diamant, el este foarte moale, se sgârie foarte ușor cu unghia și lasă urme cenușii pe hârtie. Cărbunele amorf însă se aseamănă foarte mult cu grafitul. Densitatea lui variază de obiceiu între 1,8...2,1 La unele varietăți de cărbune amorf este foarte accentuată proprietatea de absorpție (absorbire la suprafață) a diverselor gaze, a vaporilor și a substanțelor disolvate.

1. Pe diagrama care prezintă diferitele faze ale cărbunelui, punctului comun pentru starea solidă, lichidă și gazoasă, îi corespunde temperatura de cca 3700° și presiunea de cca 100 at. De aceea, prin încălzirea cărbunelui solid la temperaturi foarte înalte și sub presiune atmosferică, el nu se topește, ci la cca 3500° se sublimează. Energia sublimării cărbunelui cu formare de atomi izolați este egală cu 125 kcal/atom/g pentru starea de bază (VI, § 3, 4), iar pentru starea obișnuită, tetravalentă, această energie se ridică până la 190 kcal/atom/g.

2. Studiul structurii cristaline cu ajutorul razelor Röntgen a arătat că diamantul are altă structură decât grafitul și cărbunele amorf. După cum reiese din fig. 199, la diamant fiecare atom de cărbune este strâns legat cu alți patru, iar distanța dela centrul acestuia până la centrul fiecăruia dintre atomii vecini este aceeași (egală cu 1,54 Å). Prin urmare, în raport cu fiecare atom de carbon, cei 4 atomi vecini de C sunt astfel așezați, încât în ansamblu formează un tetraedru perfect.

Rețeaua diamantului are un caracter tipic atomic (III, § 7). Acest lucru determină și o serie de proprietăți ale lui; cu toate că este dur, diamantul este sfărâmicios și rău conducător de electricitate și de căldură.

3. Cu toate că la grafit (fig. 200), fiecare atom de carbon este de asemenea legat de ceilalți 4, iar distanța dela unul la trei dintre ei este aceeași (1,42 Å), distanța dela primul la cel de al patrulea atom vecin e cu mult mai mare (distanța între centrele acestor 2 atomi fiind de 3,35 Å°). Din această cauză legătura în această direcție este cu mult mai slabă decât la ceilalți. In exterior aceasta se traduce printr'o despicare ușoară în straturi subțiri (solzi mici) a grafitului pe direcția AB arătată în fig. 200 corespunzătoare așa numitei *suprafețe de clivaj* a cristalului.

Legătura dintre atomii de carbon aparținând uneia și aceleiași fețe din rețeaua grafitului, are un caracter de *covalență*, iar dintre atomii unor suprafețe diferite are un caracter *metalic*. Datorită acestei ultime proprietăți se explică marea conductibilitate electrică a grafitului (0,1 din conductibilitatea mercurului), ca și conductibilitatea lui termică însemnată (de 3 ori mai mare decât aceea a mercurului). Structura carbonului are de asemenea o oarecare asemănare și cu tipul molecular, deoarece prezența în cristal a unor suprafețe de clivaj ne permite a-l considera drept o serie de straturi gigantice de molecule, legate foarte slab unul de celălalt.

Structura cristalină a cărbunelui „amorf" s'a arătat a fi una și aceeași cu structura grafitului în toate cazurile supuse experiențelor. De aceea se poate presupune că acest cărbune amorf este compus în cea mai mare parte din cristale foarte mici de grafit, așezate haotic.

4. Dintre toate felurile de cărbune citate mai sus, cel mai rezistent este grafitul.

Trecerea dela celelalte 2 forme spre grafit nu are loc în condiţii obişnuite. Dimpotrivă, la o temperatură de peste 1000°, aceasta se produce destul de repede. Căldura latentă de transformare a diamantului în grafit este în total de 0,5 kcal/atom g.

5. Formarea diamantelor în natură a fost probabil legată de condiţii foarte greu de reprodus, în care a avut loc formarea de cărbune liber. După cum ne arată fig. 201, diamantul se prezintă sub formă rezistentă numai în limitele unor presiuni foarte înalte. După toate probabilităţile, diamantele au luat naştere prin formarea scoarţei pământului, atunci când a avut loc o cristalizare a cărbunelui disolvat în magme topite. Experienţa pentru a se obţine diamant din grafit cu ajutorul unei presiuni de 75 000 at şi 600°, nu a adus niciun rezultat pozitiv.

Fig. 199. — Schema aşezării atomilor de C în diamant.

Fig. 200. — Schema aşezării atomilor de C în grafit.

Diamantele se prezintă sub două forme, dintre care una este cea obişnuită, iar cealaltă se întâlneşte destul de rar (2% din mostrele cercetate). Această de a doua formă se caracterizează printr'o structură interioară a cristalului mai puţin regulată şi printr'o creştere a conductibilităţii electrice sub influenţa luminii. In ceea ce priveşte aspectul lor exterior, ambele forme nu se deosebesc.

Cristalele diamantului se întâlnesc în aluviuni care se formează din distrugerea rocelor. Prelucrările miniere dau în medie numai 0,5 g de diamant de fiecare tonă de minereu. Cel mai mare cristal obţinut până în prezent a cântărit cca 600 g. Cele mai frumoase diamante brute se şlefuesc (fig. 202) şi sub denumirea de briliante ca şi de diamante, se întrebuinţează ca obiecte de podoabă. Pentru valorificarea lor se face uz de unitatea de măsură întrebuinţată în mod obişnuit pentru pietrele scumpe: *caratul* (0,2 g).

Fig. 201.—Regiunea stabilităţii grafitului şi diamantului.

Din cauza durităţii lui excepţionale, diamantul este foarte preţuit în tehnică, care întrebuinţează toate acele pietre (majoritatea lor), ce prezintă vreun defect (un colorit inestetic din cauza prezenţei unor impurităţi, crăpături etc.) şi care determină ca diamantul să nu mai poată fi utilizat ca obiect de podoabă. Preţul relativ scăzut al unor astfel de diamante cu defecte, permite de a le întrebuinţa ca încărcătură pentru vârfurile diferitelor burghie, cât şi a sculelor de tăiat. Astfel, diamantele îşi găsesc întrebuinţare la lucrările de foraj din ramura minieră şi anume la forarea unor stânci de piatră foarte dure (granitul şi altele), la găurirea oţelului şi a fontei, la şlefuirea unor obiecte de metal, la tăierea sticlei, la filierele pentru tras sârmă subţire de

cupru și wolfram, întrebuințate ca fire electrice, cât și ca filamente pentru lămpi electrice, etc. Praful de diamant se întrebuințează și la șlefuirea unor obiecte de piatră și de metal.

Producția anuală mondială de diamant se ridică la cca 3 tone, dintre care cea mai mare parte provine din Africa. Furnizorul principal al diamantelor brute este Congo belgian, care livrează cca 75% din producția totală mondială în ceea ce privește greutatea, și cca 25% în raport cu valoarea. Dintre țările celorlalte continente, care ocupă un loc de frunte în producția diamantelor, se află Brazilia.

6. Spre deosebire de diamant, grafitul se întâlnește deseori sub formă de conglomerate mari, rezervele unor anumite zăcăminte de grafit ridicându-se câteodată la milioane de tone. Cele mai importante zăcăminte de grafit din U.R.S.S. sunt în Siberia. Consumatorul principal de grafit îl constitue industria ceramicei, care fabrică dintr'un amestec de grafit și argilă, oale pentru retopirea metalelor (așa numitele oale de grafit). Deasemenea se mai întrebuințează în metalurgie la presărarea formelor la turnare. Din cauza unei conductibilități electrice a grafitului se confecționează din el electrozii necesari în diferite procese tehnologice electrochimice, cât și electrometalurgice. O bună parte din cantitatea de grafit extrasă servește la fabricarea coloranților minerali și (împreună cu argila) la confecționarea creioanelor.

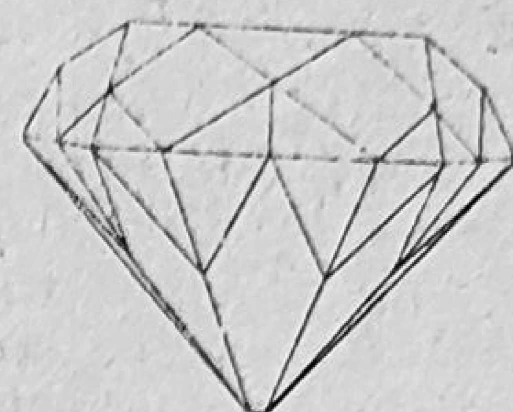


Fig. 202. — Fațetele diamantului.

O întrebuințare interesantă pentru grafit o constitue și folosirea lui sub formă de praf (separat sau amestecat cu uleiuri de mașină), drept material de uns pentru piesele mașinilor supuse frecării și care lucrează la temperaturi înalte.

7. In unele țări, grafitul se obține și printr'o metodă artificială de cristalizare a cărbunelui amorf la temperaturi foarte înalte. De obicei se pornește dela antracit sau dela cocs, care se încălzesc în cuptoare electrice speciale (fig. 203) până la o temperatură de 3500°, obținută prin însăși rezistența stratului de material supus prelucrării și prin care trece un puternic curent electric luat dela electrozii de grafit, care sunt în contact cu acest material. In aceste condiții și în prezența unor mici urme de siliciu (care joacă rol de catalizator), acest proces durează aproximativ 24 de ore. Grafitul astfel obținut nu este mai prejos din punct de vedere calitativ față de cel natural.

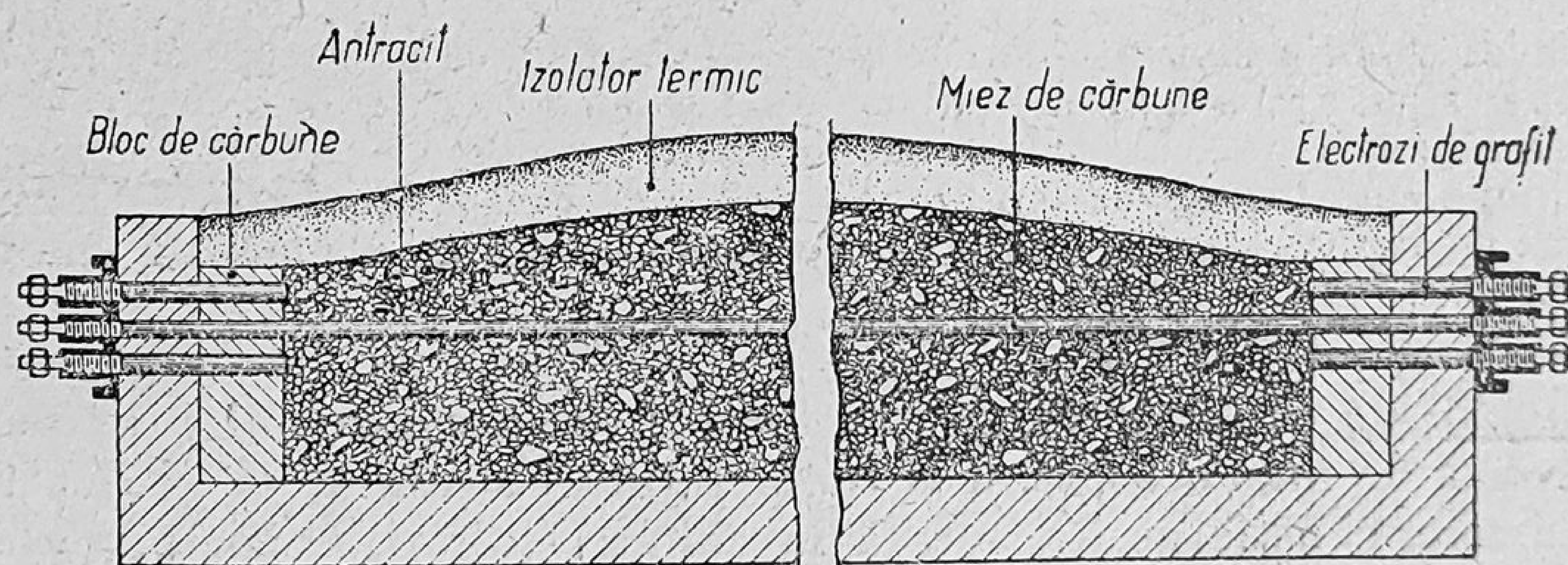


Fig. 203. — Schema cuptorului pentru obținerea grafitului artificial.

8. Cărbunele „amorf" nu se întâlnește în natură și toate varietățile lui se obțin prin metode artificiale. Materia primă cea mai importantă pentru tehnică este cocsul, cărbunele de lemn, cărbunele animal și negrul de fum. Cel mai curat cărbune amorf se poate obține din carbonizarea zahărului.

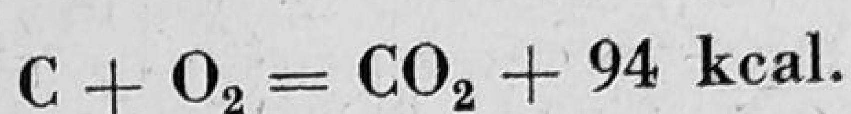
Cocsul se obține prin arderea cărbunelui de piatră natural în absența aerului. Astfel, din cărbune se degajă diferite produse gazoase, rămânând o masă cenușie închisă de cocs. Acesta își găsește întrebuințare în cantități imense în industria metalurgică pentru a extrage prin topire diferite metale din minereuri. El arde cu o flacără scurtă, albăstruie și desvoltă prin ardere o căldură de 7000...7500 kcal pe kg.

Cărbunele de lemn se obţine prin arderea înnăbuşită (fără aer) a lemnului. Produsul negru şi poros astfel obţinut, păstrează structura iniţială a lemnului. In metalurgie acesta este întrebuinţat atunci când e nevoie de un cărbune foarte curat, de exemplu la rafinarea (purificarea) cuprului. Din cauza proprietăţii lui mari de adsorpţie, cărbunele de lemn se întrebuinţează la curăţirea unor substanţe de impurităţile lor, cât şi la măştile de gaze. In afară de aceasta, cărbunele de lemn foloseşte la fabricarea pulberii negre şi în gospodărie.

Cărbunele animal se obţine prin carbonizarea diferitelor resturi de animale ca: oase, (cărbune de oase), sânge (cărbune de sânge, etc.). Toate felurile de cărbune animal se caracterizează prin proprietatea lor pronunţată de adsorpţie. El se întrebuinţează mai ales în medicină (pe cale internă în unele otrăviri).

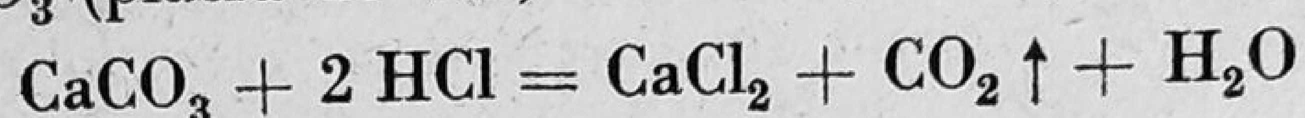
Negrul de fum se formează la arderea incompletă a diferiţilor compuşi organici. In tehnică, acesta se obţine îndreptând flacăra corpului care arde spre o suprafaţă de metal răcită cu apă; negrul de fum se întrebuinţează pentru prepararea unor anumite vopsele (pentru pictură, industria pielăriei), cerneluri tipografice şi tuşuri. Afară de aceasta, el se întrebuinţează pe larg în industria cauciucului, deoarece se încorporează în masa de cauciuc din care se confecţionează galoşi, şoşoni, etc.

Prin încălzirea cărbunelui „amorf" în prezenţa aerului, el intră uşor în combinaţie cu oxigenul, dând naştere astfel la *bioxidul* de carbon cu o mare degajare de căldură.



$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ kcal.}$$

In laborator, bioxidul de carbon se obţine foarte uşor prin acţiunea acizilor asupra $CaCO_3$ (piatră de var, marmoră, cretă), de exemplu după reacţia:



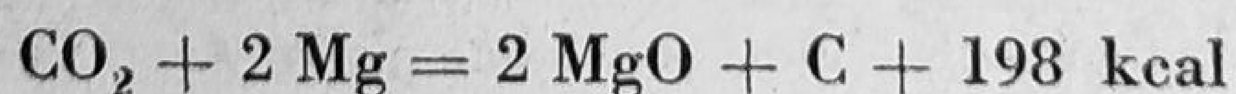
$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

9. Efectul caloric amintit mai sus (94 kcal) corespunde, dacă analizăm bine lucrurile, nu arderii cărbunelui amorf (pentru care corespund 96...98 kcal), ci grafitului. Atât acesta cât şi diamantul, nu sunt supuse unor transformări substanţiale prin arderea lor în aer. Numai într'o atmosferă de oxigen curat şi la temperaturi foarte înalte (700° pentru grafit şi 800° pentru diamant), ambele stări alotropice ale cărbunelui ard la fel, degajând CO_2.

In tehnică se obţin cantităţi mari de bioxid de carbon, ca produse secundare la arderea pietrei de var şi cu ajutorul altor procedee (ca: arderea cocsului în industria metalurgică, fermentarea alcoolică etc,). Uneori se întrebuinţează drept sursă de CO_2 şi gazele de ardere care trec (după curăţirea lor de impurităţile solide de fum şi după răcire), printr o soluţiil concentrată de K_2CO_3, care absoarbe foarte bine bioxidul de carbon, iar prin încălzire e elimină din nou.

Bioxidul de carbon este un gaz incolor, cu un miros şi gust puţin acid. La o presiune de numai 56 at. şi la temperatură obişnuită, el se lichefiază, rămânând incolor şi astfel se transportă în cilindri (tuburi) speciali de oţel. Supus unei răciri puternice CO_2 se solidifică într'o masă albă asemănătoare cu zăpada, care la presiunea obişnuită distilă la — 78°. Dacă această masă este în prealabil presată, ea se evaporă relativ încet, răcind tare mediul înconjurător. Pe acest fapt se bazează întrebuinţarea CO_2 în calitate de „ghiaţă uscată".

Bioxidul de carbon nu arde şi nu întreţine arderea combustibililor obişnuiţi (adică a cărbunelui cât şi a compuşilor lui). In atmosfera acestui gaz ard numai acele corpuri a căror afinitate cu oxigenul este cu mult mai mare decât a carbonului. Ca exemplu poate să servească magneziul metalic, care la 600° se aprinde într'o atmosferă de CO_2, arzând conform ecuaţiei:



$$CO_2 + 2\,Mg = 2\,MgO + C + 198 \text{ kcal}$$

10. Molecula O = C = O este lineară și se caracterizează prin distanța d_{CO}=1,15 Å. Bioxidul de carbon lichid are densitatea 0,77. Interesant este faptul că acesta nu se disolvă aproape deloc în apă — solubilitatea la temperatura obișnuită neîntrecând 0,1% din greutatea lui.

11. Deoarece CO_2 nu întreține viața bacteriilor și a mucegaiului, o concentrație mărită de bioxid de carbon în aer, ajută simțitor la conservarea produselor alimentare. Pe de altă parte, mărirea conținutului de CO_2 în aer stimulează creșterea și mărește recoltele plantelor de cultură.

12. O concentrație până la 3% a bioxidului de carbon în aer nu are o influență vătămătoare asupra organismului uman. Se observă numai o accelerare a respirației, din cauza acțiunii stimulente a bioxidului de carbon disolvat în sânge asupra centrelor respective ale sistemului nervos. Dimpotrivă, o inspirare de CO_2 în concentrații mai mari provoacă serioase turburări în organism. La o concentrație de 10% omul își pierde repede cunoștința, fiind în pericol de moarte din cauza opririi respirației; o concentrație de 20% CO_2 aduce după sine paralizia centrelor vitale într'un interval de numai câteva secunde. Un amestec de oxigen cu 6% CO_2 se întrebuințează în medicină în cazuri de oprire a respirației cât și la unele otrăviri.

13. Schema de preparare a CO_2 solid în condiții de laborator este arătată în fig. 204. La orificiul tubului cu CO_2 lichid, așezat aplecat, se leagă un sac de hârtie pus la rândul său într'un alt sac de pânză groasă; după aceea se deschide ventilul respectiv. Prin răcirea provocată de evaporarea unei părți de CO_2 lichid, cealaltă parte a bioxidului de carbon se solidifică și sacul de hârtie se umple cu „zăpadă'' de bioxid de carbon solid. In condițiile de laborator este mai practic să se utilizeze în scopul răcirii un amestec de astfel de „zăpadă'' și de acetonă.

14. „Ghiața uscată'' se întrebuințează în afara scopurilor de răcire și la lucrările cu explozivi din industria minieră. Fiind pusă cu un strat de lut deasupra substanței explozive „ghiața uscată'' se evaporă brusc din cauza căldurii de explozie, dând naștere la un volum mare de bioxid de carbon. Prin aceasta, pe de o parte se mărește suprafața utilă de explozie, îmbunătățindu-se astfel în exploatarea cărbunelui calitatea extracției (fărâmițându-se mai puțin), iar pe de altă parte se înlătură și posibilitatea unor explozii secundare în cazul prezenței în mină a unor gaze ușor inflamabile.

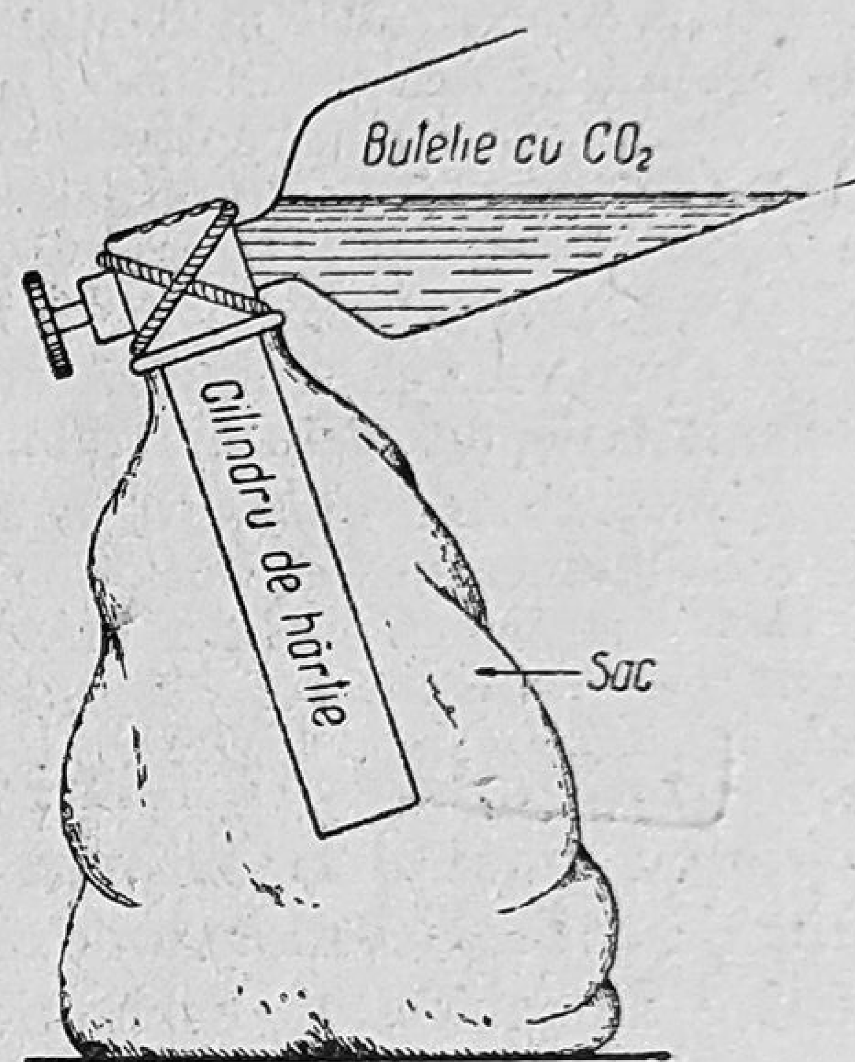


Fig. 204. — Schema preparării bioxidului de carbon solid.

Atmosfera conține în medie 0,03% CO_2 în volum. In apă, bioxidul de carbon se disolvă destul de ușor: un volum de apă disolvă aproximativ 1 volum de CO_2. cu această ocazie intervine o reacție între aceste două substanțe, dând naștere *acidului carbonic* (H_2CO_3) conform reacției reversibile:



$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Cu toate că echilibrul acestei reacții este deplasat puternic spre stânga, iar soluția nu conține decât o cantitate foarte mică de H_2CO_3, bioxidul de carbon trebue considerat totuși ca o anhidridă a acidului carbonic. Acest acid este foarte slab și nu ionizează decât foarte slab, în ioni de $H^{\cdot}$ și HCO'_3, iar în ceea ce privește ionizarea lui prin formare de ioni de CO_3'', ea este aproape imperceptibilă. Luând în considerație totuși posibilitatea unei astfel de disocieri ajungem la concluzia că într'o soluție apoasă de CO_2 au loc concomitent următoarele reacții:



$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO'_3 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + CO'_3$$

Prin încălzirea soluției, CO_2 se elimină, iar echilibrul reacției este deplasat spre stânga; dimpotrivă, prin adăugarea unui alcali (ion de OH') are loc o legare a ionilor de hidrogen, iar echilibrul reacției este deplasat spre dreapta.

15. Solubilitatea bioxidului de carbon se micșorează simțitor prin ridicarea temperaturii și se mărește odată cu creșterea presiunii. Pe acest principiu se bazează fabricarea apelor minerale artificiale. Acestea nu sunt altceva decât soluții de CO_2 în apă, saturate prin presiune și în compoziția cărora intervine și un amestec moderat de săruri diferite. Pe același principiu se bazează și prepararea unor băuturi răcoritoare ca limonada și altele, cu singura deosebire că în locul unor săruri se adaugă mici cantități de diferite esențe și zahăr. Afară de pregătirea apelor minerale artificiale și a unor băuturi răcoritoare, bioxidul de carbon este întrebuințat în tehnică mai ales în industria sodei și a producției „gheței uscate".

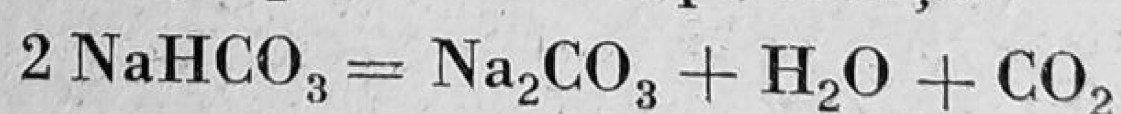
16. La stabilirea tăriei H_2CO_3 ca acid ($K_1 = 4 . 10^{-7}$, $K_2 = 5 . 10^{-11}$), ne bazăm pe concentrația ionilor de hidrogen care se găsesc în soluție raportată la cantitatea totală de CO_2 disolvat (admițând totodată că întreaga cantitate de bioxid de carbon se găsește sub formă de acid carbonic). De fapt ar fi trebuit să raportăm concentrația ionilor de hidrogen la concentrația moleculelor de H_2CO_3 nedisociate, care se găsesc într'adevăr în soluție. Deoarece însă acest număr de molecule este foarte redus, acidul carbonic ca atare ar trebui să fie cu mult mai tare decât ne-am închipuit. Incercările experimentale de a stabili adevărata lui constantă de disociere, au dus la o valoare a lui $K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, adică cca de 50 de ori mai mare decât aceea găsită prin calcul. Astfel de calcule au fost întrebuințate și la stabilirea constantelor altor acizi cât și baze (H_2SO_3, NH_4OH etc.), care în soluție se descompun nu numai în ioni, dar și în molecule neutre. In toate aceste cazuri adevăratele constante de disociere ar trebui să fie mai mari decât cele calculate.

17. Forma obișnuită a acidului carbonic (H_2CO_3) ar trebui să poarte denumirea de acid metacarbonic. Forma *orto* (H_4CO_4 sau $C(OH)_4$ nu ne este cunoscută în stare liberă și nici sărurile ei. Totuși, unele combinații organice ale acestei forme au fost studiate.

H_2CO_3 dă două feluri de săruri: săruri neutre cu anionul CO''_3 și săruri acide cu anionul HCO'_3. In procesul formării lor prin metoda de neutralizare, primele se formează cu un exces de bază, iar celelalte cu un exces de acid. Sărurile neutre ale acidului carbonic poartă denumirea de *carbonați*, iar cele acide aceea de *bicarbonați*. La fel ca și anionii acidului carbonic (CO_3'', cât și HCO_3'), majoritatea sărurilor lui sunt incolore.

Dintre carbonații obișnuiți numai sărurile cationilor de Na, K și NH_4 sunt solubile. In urma hidrolizei, soluțiile lor dau o reacție bazică. Primele două săruri se topesc fără să se descompună, dar majoritatea celorlalți carbonați se descompun prin încălzire în oxidul metalului respectiv și în CO_2, de exemplu după ecuația $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Sub acțiunea acizilor tari, toți carbonații se descompun ușor în sarea acidului, apă și bioxid de carbon. Din punct de vedere tehnic, carbonații cei mai importanți sunt; Na_2CO_3 (soda), K_2CO_3 (potasa) și $CaCO_3$.

Spre deosebire de majoritatea carbonaților, toți bicarbonații sunt mai mult sau mai puțin ușor solubili în apă. Descompunerea lor în soluție, în carbonatul respectiv, bioxid de carbon și apă, are loc după ecuația

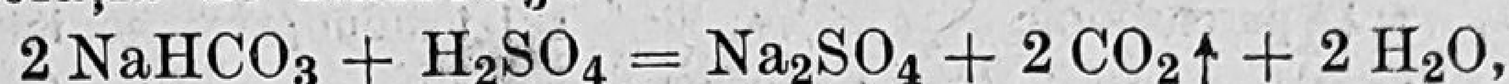


$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Ea are loc chiar la temperatura de 60°. Sub influența acizilor tari, bicarbonații, la fel ca și carbonații, se descompun dând naștere la CO_2 și H_2O. Deoarece prin această descompunere pentru fiecare moleculă-gram de sare obținem o cantitate dublă de CO_2 decât prin descompunerea carbonaților, întrebuințarea în labora-

tor este cu mult mai frecventă. Cea mai importantă dintre sărurile acide ale acidului carbonic este $NaHCO_3$ (bicarbonatul de sodiu). Hidroliza carbonaţilor este foarte slabă, iar în soluţie reacţia lor la turnesol este aproape neutră.

18. O întrebuinţare importantă în tehnică a carbonatului de sodiu o găsim la fabricarea *extinctoarelor*. In genere, pentru stingerea unei flăcări putem recurge la următoarele căi : 1. îndepărtarea materialului care arde ; 2. ferirea de curenţi de oxigen ; 3. răcirea corpului aprins, la o temperatură care să fie sub punctul lui de aprindere. Stingătoarele cu $NaHCO_3$ se bazează pe principiul celei de a 2-a căi şi în parte al celei de a 3-a căi. Schema unuia dintre stingătoarele aflate în uz se vede în fig. 205. După cum vedem aici, aproape întregul tub este umplut cu o soluţie puternică de $NaHCO_3$, care conţine de obicei diferite spumigene. In partea lui superioară se găseşte o fiolă care conţine acid sulfuric concentrat. Pentru punerea în funcţiune a stingătorului, acesta este întors cu capul în jos, iar fiola este spartă cu ajutorul unui vârf situat în partea superioară a balonului. Acidul intră imediat în reacţie cu soluţia de $NaHCO_3$:



$$2\,NaHCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,CO_2\uparrow + 2\,H_2O,$$

dând naştere la o mare cantitate de bioxid de carbon. Din cauza presiunii care se formează în tub, lichidul saturat cu bioxid de carbon este împroşcat cu mare presiune spre locul aprins şi acoperă pe acesta cu o spumă groasă. Aceasta răceşte obiectul care arde (din cauza evaporării apei) şi îl izolează de oxigenul din aer, din care cauză arderea încetează. In ultimul timp se întrebuinţează ca stingătoare şi tuburi umplute cu CO_2 lichid. Prin evaporarea acestuia, locul incendiat este, în acelaşi timp, atât răcit puternic (din cauza evaporării CO_2) cât şi izolat de oxigenul din aer de către stratul de bioxid de carbon. Avantajul cel mare pe care îl au stingătoarele de acest tip se datorează faptului că CO_2 se evaporă fără a lăsa urme, astfel că obiectele din apropierea focului nu suferă de loc stricăciuni.

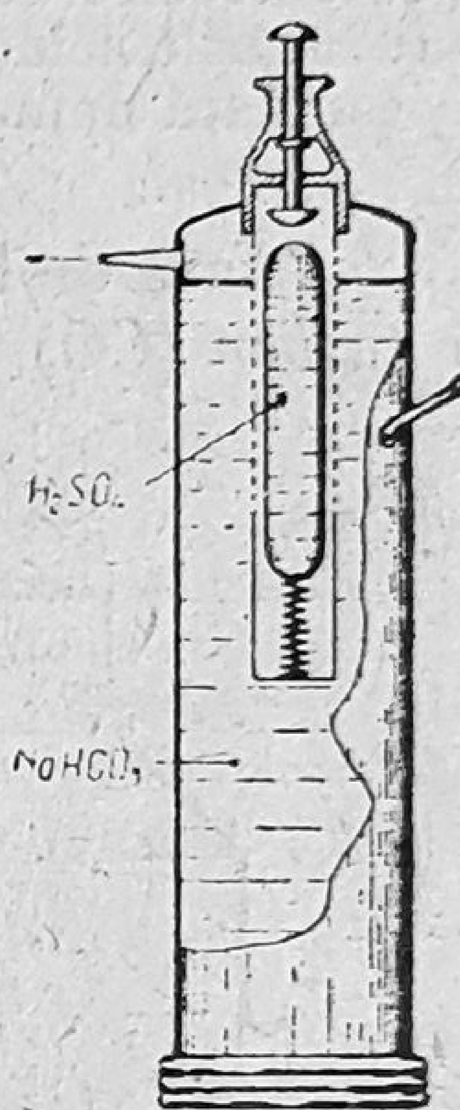
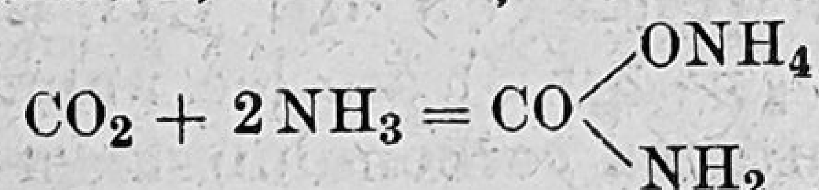


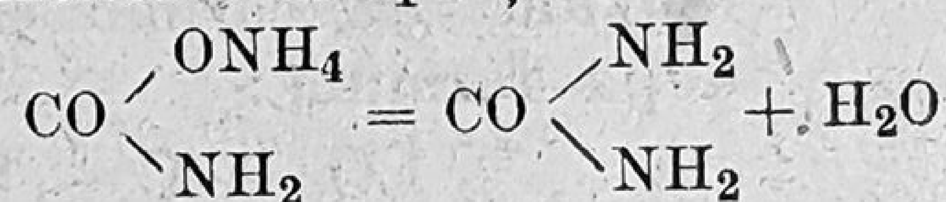
Fig. 205. — Schema extinctorului.

19. In afară de reacţia lui cu apa (din care se formează acid carbonic), bioxidul de carbon intră în reacţie, în condiţii normale, şi cu amoniacul, dând naştere la *carbamatul de amoniu* :



$$CO_2 + 2\,NH_3 = CO\begin{matrix} \diagup ONH_4 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

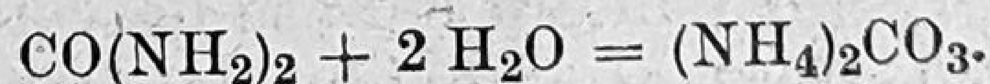
care este un corp solid de coloare albă, cu miros de amoniac şi care se descompune la o temperatură de peste 60°. Dacă această încălzire are loc sub presiune (150 at), atunci la temperatura de 160° substanţa pierde o moleculă de apă şi formează *ureea* [$CO(NH_2)_2$]



$$CO\begin{matrix} \diagup ONH_4 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} = CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2O$$

Ureea (sau *carbamida*) se prezintă sub formă de cristale incolore, care se topesc la 133°. Această substanţă se găseşte în urina animalelor (de unde şi denumirea). Ureea fiind un îngrăşământ foarte bun de azot, ea se prepară în cantităţi mari şi sintetic din amoniac şi bioxid de carbon.

In soluţii (şi mai ales în pământ sub influenţa bacteriilor) ureea intră în reacţie cu 2 molecule de apă, formând carbonatul de amoniu :



$$CO(NH_2)_2 + 2\,H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

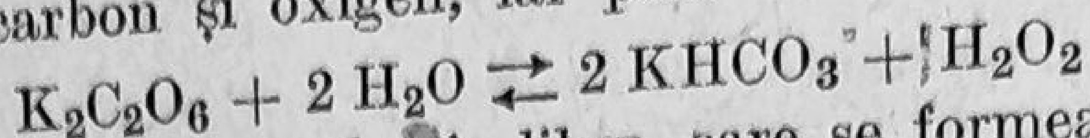
Această reacţie produce mirosul urât de amoniac din locurile murdare, cum ar fi : cuştile pentru fiare, etc. (ca urmare a hidrolizei carbonatului de amoniu). In urina omului adult produsă în 24 de ore se găsesc cca 25 g de uree.

20. Pornind dela sărurile acidului carbonic, putem obţine compuşi *peroxidici* de 2 tipuri şi anume : *acid percarbonic* ($H_2C_2O_6$) şi *monopercarbonic* (H_2CO_4 şi H_2CO_5). Primul se formează la anod prin electroliza soluţiilor concentrate de carbonaţi conform ecuaţiei :



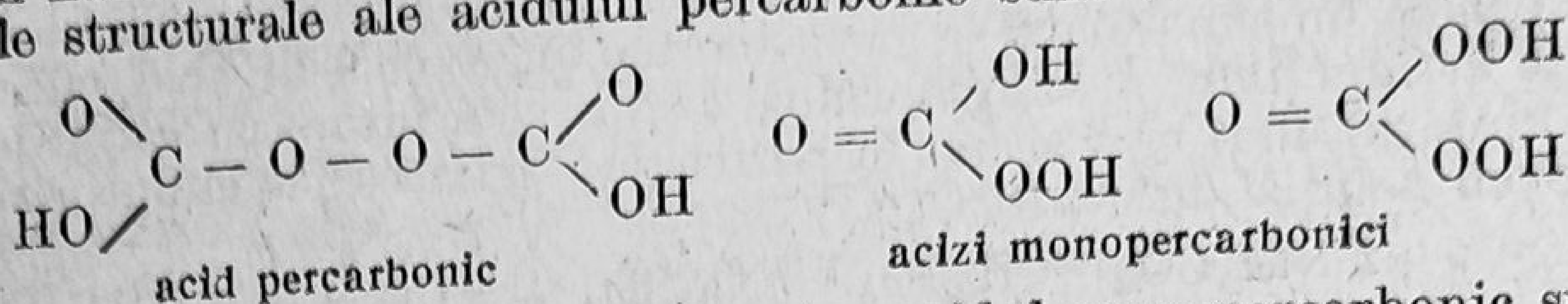
$$2\,CO''_3 - 2\,\ominus = C_2O_6''$$

In stare solidă sărurile lor (*percarbonaţii*) sunt cunoscute numai pentru K şi Rb. Ele se prezintă sub formă de cristale incolore (sarea de K este albăstruie), foarte higroscopice, însă perfect stabile în stare anhidră. Prin încălzire aceste săruri dau naştere la carbonaţi cu degajare de bioxid de carbon şi oxigen, iar prin disolvare, hidrolizează după formula:



$$K_2C_2O_6 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,KHCO_3 + H_2O_2$$

Sub influenţa acizilor, acidul percarbonic liber, care se formează, se descompune pe loc în: H_2O_2 şi CO_2 ($H_2C_2O_6 = H_2O_2 + 2\,CO_2$). Săruri ale acizilor percarbonici, nestabile în stare liberă, se pot obţine cu ajutorul reacţiei dintre soluţiile saturate de carbonaţi şi apa oxigenată. Toate hidrolizează în soluţie cu eliminare de H_2O_2. In stare solidă au fost obţinute combinaţii numai cu anumite metale. Cele mai stabile dintre ele sunt sărurile argintului. Formulele structurale ale acidului percarbonic sunt cele de mai jos:



Spre deosebire de acidul monopersulfuric, pentru acidul monopercarbonic sunt cunoscute atât sărurile acide cât şi cele neutre. Dintre toţi percarbonaţii, o importanţă practică o are deocamdată numai $K_2C_2O_6$, care se întrebuinţează ca oxidant în analizele chimice.

Afară de bioxidul de carbon, un oxid important al C îl constitue şi *oxidul de carbon* (CO). Acesta este un gaz incolor şi inodor care se lichefiază la -192^0 şi se solidifică la -205^0. Solubilitatea în apă a oxidului de carbon este foarte mică (2,5 volume la 100 volume în condiţii normale) şi nu intră în reacţie cu ea. De altfel acest oxid nu reacţionează nici cu acizii şi nici cu bazele. Cu toate acestea oxidul de carbon este extrem de otrăvitor.

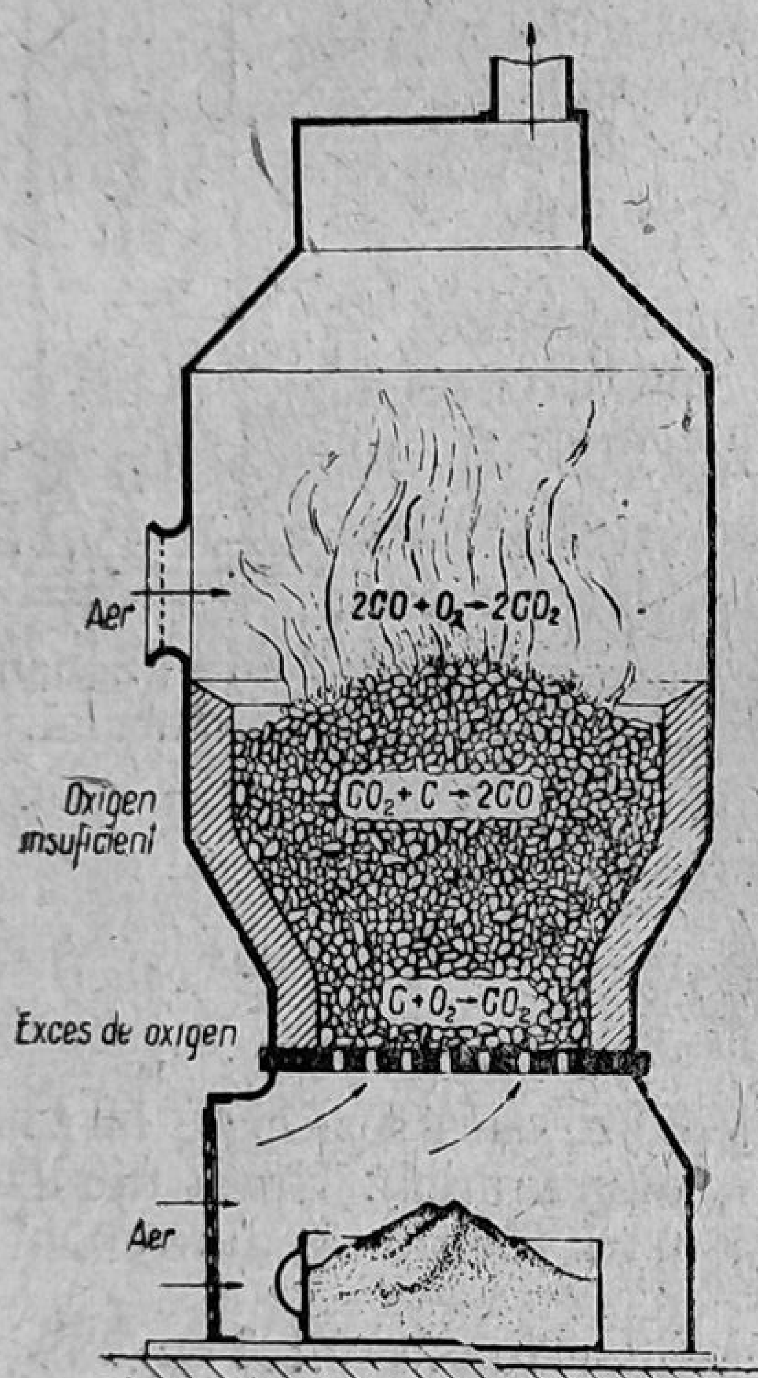
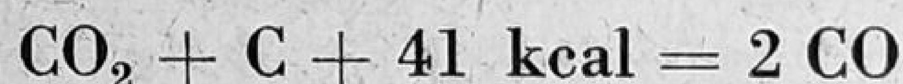


Fig. 206. — Producerea şi arderea CO în cuptor.

Formarea de CO (după reacţia $2\,C + O_2 = 2\,CO$) are loc numai în acele cazuri când arderea carbonului sau a compuşilor lui se produce într'o atmosferă săracă în oxigen. Pe de altă parte, la temperaturi înalte, oxidul de carbon se formează ca rezultat al reacţiei dintre bioxidul de carbon şi cărbunele incandescent după formula:



$$CO_2 + C + 41\ \text{kcal} = 2\,CO$$

In prezenţa aerului, oxidul de carbon se aprinde la temperatura de 700^0, arzând cu o flacără albăstruie până la formare de CO_2.



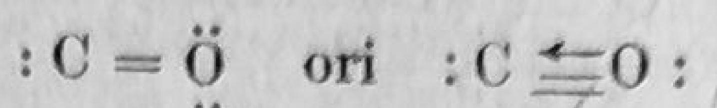
$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + 135\ \text{kcal}$$

Căldura care se desvoltă datorită acestei reacţii face ca oxidul de carbon să fie un combustibil de valoare. In afară de această întrebuinţare, oxidul de carbon este folosit din ce în ce mai mult ca materie primă la sinteza diferitelor corpuri organice.

Din cele expuse mai sus reiese că arderea unor straturi groase de cărbune de piatră (sau de lemn) în cuptoare sau sobe se face în trei stadii, după cum reiese şi din fig. 206. O închidere prea timpurie a coşului provoacă o lipsă de oxigen în

sobă și aduce după sine împrăștierea de CO în încăperea de încălzit și deci pericol de otrăvire. Trebue amintit că mirosul caracteristic ce însoțește astfel de fenomene nu se datorește numai oxidului de carbon, ci și urmelor unor corpuri organice.

21. Structura electronică a moleculei de oxid de carbon (d_{CO} = 1,13 Å) este exprimată prin următoarele 2 formule :



$$:C = \ddot{O} \quad \text{ori} \quad :C \leftrightarrows O:$$

După prima formulă, cea clasică, ambii atomi sunt legați printr'o legătură dublă obișnuită ; după cea de a doua, care este cea actuală, molecula conține și o legătură semipolară, oxigenul având rolul de dătător, iar carbonul cel de acceptor (IX, § 2, 2). A doua formulă se potrivește mai bine cu proprietățile oxidului de carbon decât formula clasică. De exemplu, după formula clasică, polaritatea moleculei ar trebui să fie destul de mare, pe când în realitate ea este foarte mică (lungimea dipolului 0,02 Å).

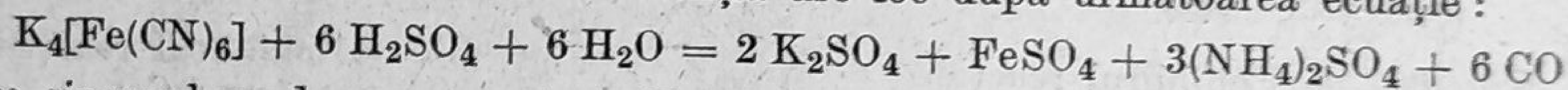
22. In condițiile de laborator, oxidul de carbon se obține cel mai ușor din acidul formic (HCOOH) prin pierderea unei molecule de apă conform reacției :



$$HCOOH = CO + H_2O$$

In mod practic, pierderea unei molecule de apă se produce prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra HCOOH lichid (la cald) sau prin trecerea unui curent de vapori de acid formic peste P_2O_5. Reacția dintre acidul formic și acidul clorsulfonic după formula $HCOOH + ClSO_3H = CO + HCl + H_2SO_4$ se produce chiar la temperatura obișnuită.

O altă metodă propice pentru obținerea în laborator a CO, se bazează pe încălzirea amestecului de acid sulfuric concentrat și acid oxalic ($H_2C_2O_4$) sau a amestecului dintre primul și ferocianura de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$. In primul caz, descompunerea are loc după formula $H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$. Impreună cu CO se degajă și bioxidul de carbon care poate fi reținut, dacă trecem amestecul gazos printr'o soluție concentrată de NaOH sau de $Ba(OH)_2$. In cazul al doilea reacția are loc după următoarea ecuație :



$$K_4[Fe(CN)_6] + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO$$

în care singurul produs gazos este oxidul de carbon.

23. Inhalarea timp de numai câteva ore a unei cantități de aer care conține 0,05% CO la volum, poate să producă moartea. La o concentrație de 0,3%, moartea se produce numai după 15 minute, iar la concentrații mai mari, aceasta survine imediat. Primele semne de otrăvire mai serioasă cu oxid de carbon sunt : durerea de cap și amețeala, apoi pierderea cunoștinței. Aerul proaspăt este cel mai bun remediu contra acestei otrăviri. Un antidot și mai bun este oxigenul curat. Sunt presupuneri că otrăvirea cronică cu concentrații mici de oxid de carbon facilitează desvoltarea diabetului.

24. Faptul că oxidul de carbon este foarte otrăvitor, cât și faptul că este incolor și inodor și că este în foarte mică măsură absorbit de cărbunele activat al măștii de gaze, îl fac să fie foarte prețuit ca gaz toxic de luptă. In timpul războiului mondial dintre anii 1914...1918 s'au făcut multe încercări pentru întrebuințarea lui în acest scop. Paralel cu aceasta, s'au cercetat și metodele de apărare contra lui. Această problemă a fost rezolvată odată cu confecționarea unor măști de gaze speciale, a căror cutie a fost umplută într'un mod special cu un amestec de diferiți oxizi (mai ales MnO_2 și CuO). Acest amestec (denumit „hopcalit'') are o influență catalitică, accelerând reacția de oxidare a oxidului de carbon în bioxid de carbon cu ajutorul oxigenului din aer. In practică, aceste măști de gaze cu hopcalit sunt foarte incomode, deoarece soldatul este nevoit să inspire aerul înfierbântat rezultând din reacția de oxidare.

Cauza principală care determină faptul că oxidul de carbon să nu poată fi întrebuințat cu succes ca gaz otrăvitor de luptă, este aceea că este foarte ușor (ceva mai ușor decât aerul). Totuși posibilitatea de a se găsi noi metode de încărcare a aerului cu acest gaz nu este exclusă. In legătură cu aceasta, problema unei apărări cât mai raționale contra acestui gaz este de mare importanță.

25. Din punct de vedere chimic, reacția arderii CO este foarte interesantă, prin faptul că prin încălzirea la o temperatură de 700°...1000° ea are loc cu o viteză perceptibilă numai în prezența unor urme de vapori de apă sau de alte gaze care conțin hidrogen (NH_3,

H_2S și altele). Dimpotrivă, gazele care nu conțin hidrogen în compoziția lor (SO_2, N_2O și altele) nu accelerează deloc această reacție.

26. La temperaturi foarte înalte, reacția arderii CO la CO_2 devine simțitor reversibilă. Fig. 207 ne arată că un conținut respectiv de CO_2 într'un amestec aflat în echilibru (sub presiune de o atmosferă) și peste 4000°, nu poate fi decât foarte mic.

Reacția dintre CO_2 și cărbune, care are drept rezultat formarea de CO, este și ea reversibilă. După cum reiese din fig. 208, sensul ei la 400° este deplasat complet spre stânga, iar la 1000° spre dreapta. La temperaturi relativ joase (între 400...500°) reacția reversibilă începe să meargă numai în prezența unor catalizatori (de exemplu carbură de fier, Fe_3C). In condiții normale descompunerea oxidului de carbon nu are loc, fiind vorba de un corp perfect stabil.

27. Cantități mari de oxid de carbon se obțin prin arderea cărbunelui de piatră în cuptoare speciale denumite *generatoare de gaz*. Generatoarele de gaz conțin (volumetric) în medie 25% CO, 70% N_2, 4% CO_2 și mici urme de alte gaze. Prin arderea fiecărui m^3 de gaz se obține o căldură de 800...1000 kcal.

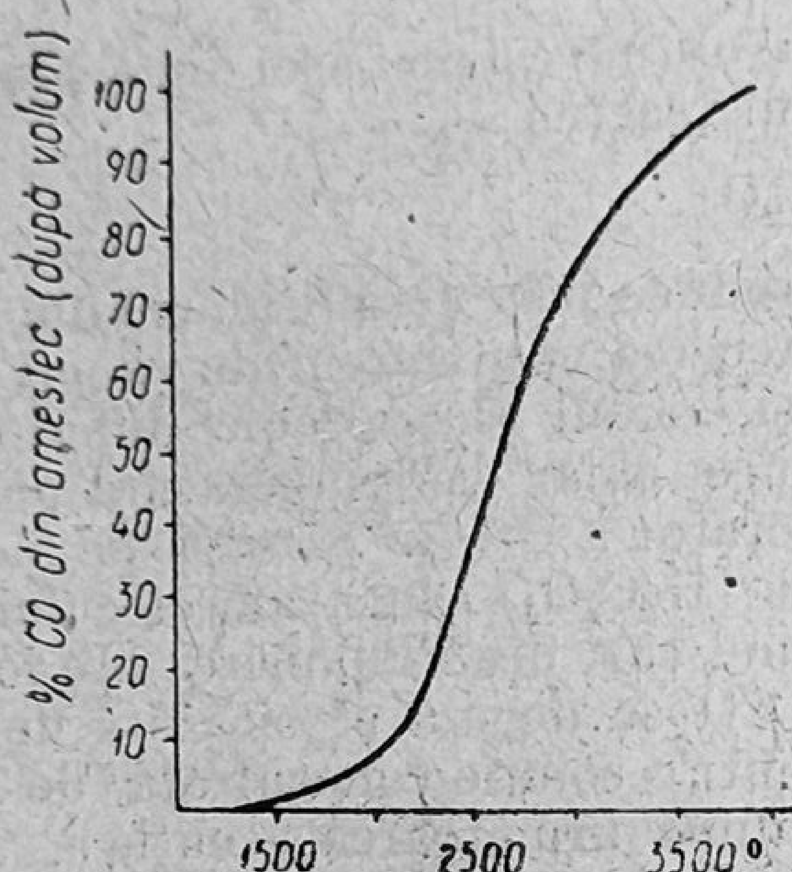


Fig. 207. — Echilibrul reacției $2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2$.

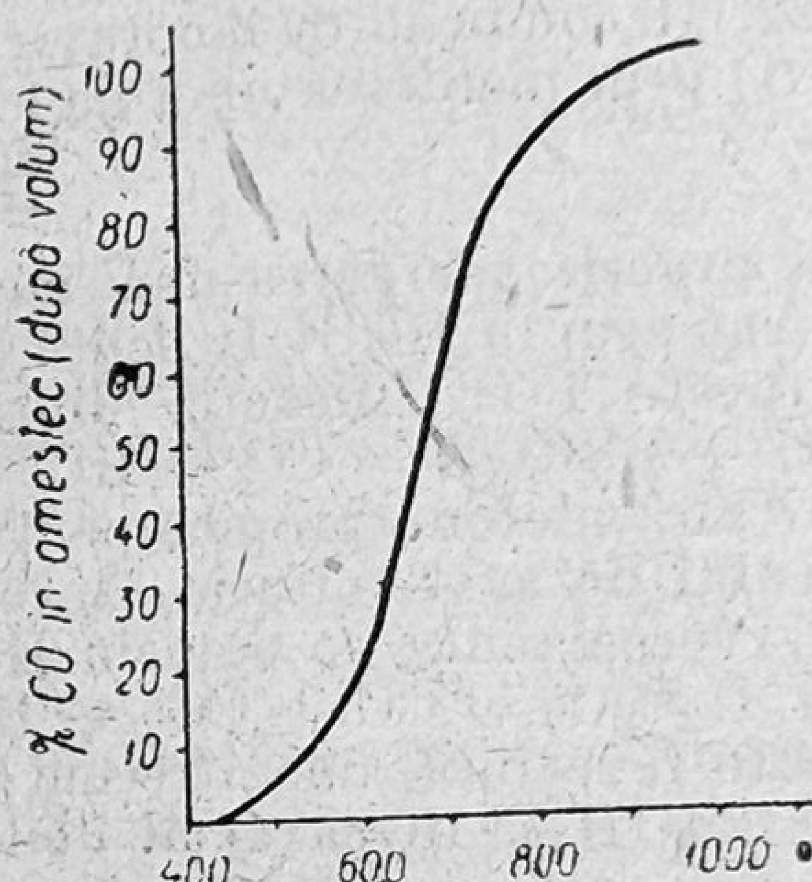


Fig. 208. — Echilibrul reacției $CO_2 + 2\,C \rightleftarrows 2\,CO$.

28. Pe lângă acest gaz de generator și un amestec de CO și H_2 are o mare importanță tehnică în calitate de *combustibil gazos*. Atunci când (în cazul ideal) acest gaz conține un volum egal de CO și H_2, el dă prin ardere 2800 kcal/m^3. Acest gaz se obține prin trecerea vaporilor de apă printr'un strat de cărbune incandescent, când are loc reacția:



$$H_2O + C + 31\ \text{kcal} = H_2 + CO$$

Deoarece această reacție decurge cu absorpție de căldură, cărbunele se răcește în mod treptat și pentru a-l menține înroșit, este necesar ca prin generatorul de gaz să alterneze trecerea unui curent de vapori de apă cu trecerea unui curent de aer. Din această cauză acest gaz conține în mod practic 40% CO, 50% H_2, 5% CO_2, 4...5% N_2 și adaosuri în mici cantități de alte gaze.

29. De multe ori se întrebuințează și așa numitul *gaz mixt* (sărac). Acesta se obține prin trecerea simultană a unor curenți de aer și de vapori de apă printr'un strat de cărbune înroșit, adică o metodă compusă din cele două descrise mai sus. Din această cauză și compoziția acestui gaz variază între compozițiile celor două gaze de mai sus. In medie, gazul mixt conține: 30% CO, 15% H_2, 5% CO_2 și 50% N_2. Prin arderea lui se obțin cca 1300 kcal/m^3.

30. Instalația generatorului de gaz, arătată în fig. 209, este adaptată pentru obținerea gazului mixt (sărac). Arderea cărbunelui are loc în generatorul de gaz *A*, aerul care intră aici fiind încărcat cu vapori de apă prin trecerea lui prin țevile *C* cu apă încălzită. Gazul obținut astfel se curăță de gudroane și se răcește cu o apă de spălare aflată în camera *B* plină cu bulgări mari de cocs, apoi se usucă și în sfârșit se mai curăță, trecând prin rumegușul din instalația de filtrare *D*, după care este îndreptat spre locurile unde este de utilizat.

31. In afară de importanța lui în calitate de combustibil, acest gaz prezintă o mare importanță pentru fabricarea amestecului de azot și hidrogen necesar la sinteza amoniacului

Prin trecerea acestora împreună cu vapori de apă peste un catalizator încălzit (mai ales Fe_2O_3), oxidul de carbon se combină cu apa, conform reacției reversibile de mai jos :



$$H_2O + CO \rightleftarrows H_2 + CO_2 + 10 \text{ kcal}$$

al cărei sens este deplasat puternic spre dreapta, la 450°. Bioxidul de carbon este îndepărtat după aceea prin spălarea cu apă sub presiune, iar cantitatea mică de CO rămasă (1...2%) se elimină cu ajutorul unei soluții amoniacale de oxid de cupru. Astfel se obține azot și hidrogen aproape curat. Potrivind cantitățile de gaze ce intră în reacție, se poate obține un amestec de N_2 și H_2 în proporțiile dorite. Inainte de întrebuințarea lui pentru sinteza amoniacului, amestecul gazos este supus unei uscări și purificări foarte atente, din cauza urmelor de catalizatori otrăvitori pe care îi conține.

Din punct de vedere chimic, oxidul de carbon se caracterizează prin ușurința cu care el intră în *reacții de adiție* și prin *proprietățile lui reducătoare*. Totuși aceste calități se manifestă simțitor numai la temperaturi înalte. In aceste condiții CO intră ușor în combinație cu clorul, sulful și cu unele metale. Pe de altă parte, oxidul de carbon reduce prin încălzire mulți oxizi metalici până la metale. Ultima proprietate are o mare importanță pentru metalurgie.

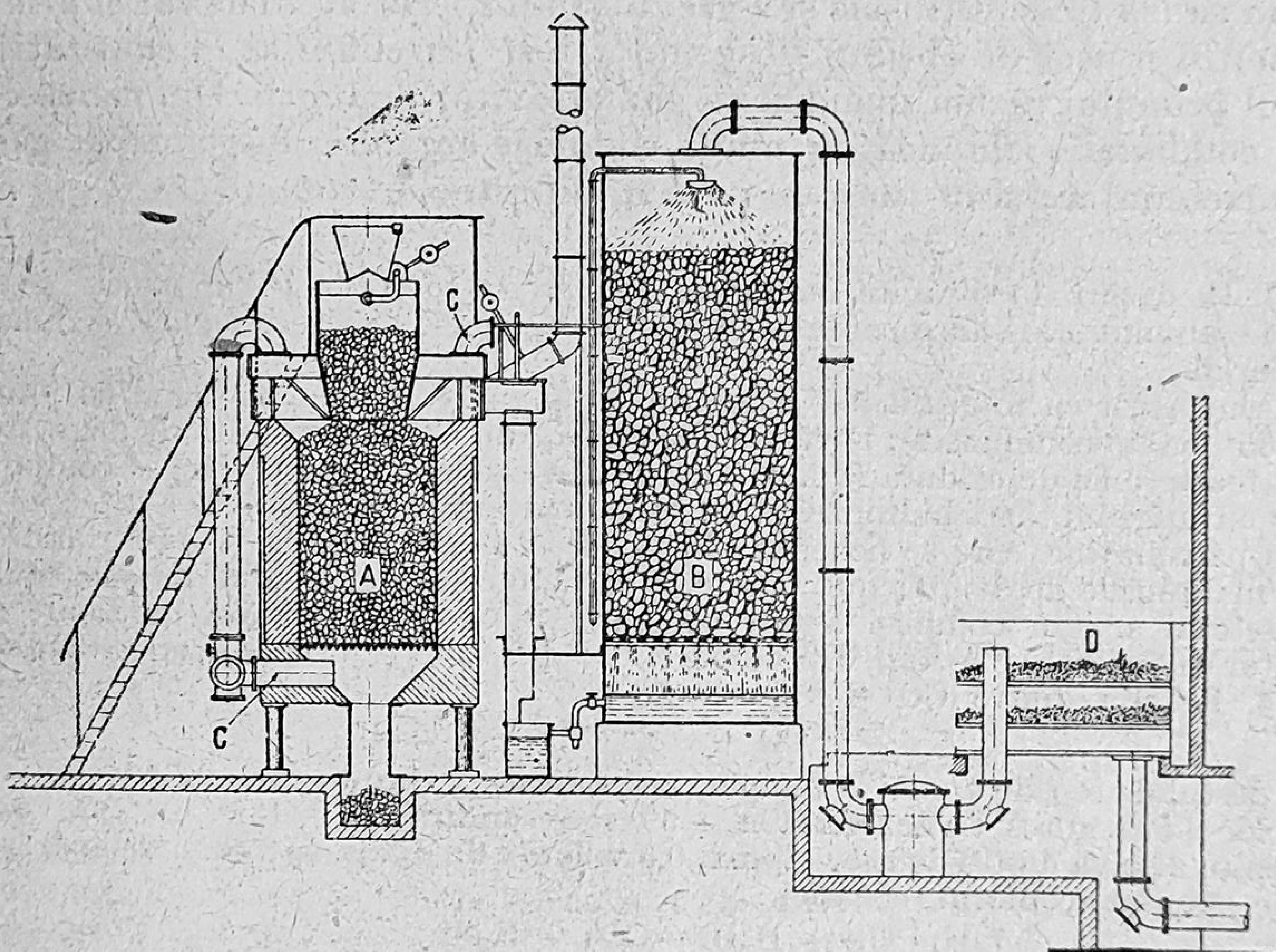


Fig. 209. — Schema instalației generatorului de gaz.

Nu numai încălzirea lui, ci și unele disolvări ale lui accentuează proprietățile chimice ale oxidului de carbon. Astfel, în unele soluții, el reduce sărurile de aur și de platină cât și ale altor câtorva elemente până la metalele libere respective, chiar la temperaturi obișnuite.

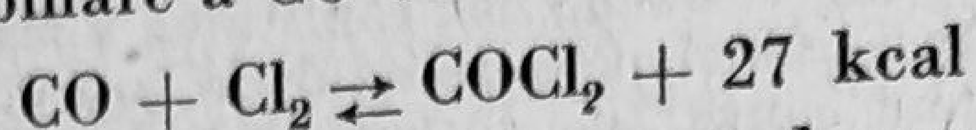
32. Reacția de reducere a clorurii de paladiu ce decurge ușor în soluție :



$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd + 2\,HCl + CO_2$$

servește ca reacție de analiză a amestecurilor gazoase care conțin oxid de carbon (pentru identificarea lui). Chiar cantitățile foarte mici de CO se pot identifica prin colorarea în negru a soluției prin formarea unui praf foarte fin de paladiu metalic.

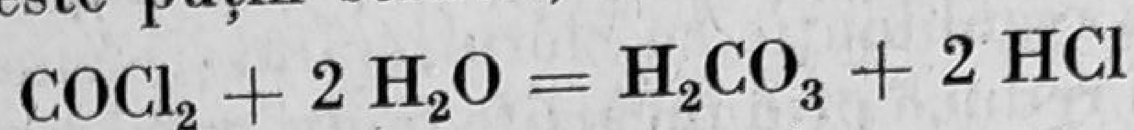
Reacția de combinare a CO cu *clorul* dată de :



$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + 27 \text{ kcal}$$

începe în întuneric numai la o temperatură de peste 500°. In aceste condiții, sensul reacției este deplasat puternic spre stânga și cantitatea de *fosgen* ($COCl_2$), care se formează, este mică. Dimpotrivă, sub influența directă a luminii soarelui sau în prezența cărbunelui activ (catalizator) reacția merge destul de repede chiar la temperaturi obișnuite. Ultima metodă este întrebuințată în industrie.

Fosgenul este un gaz incolor, foarte otrăvitor, cu un miros neplăcut caracteristic. In apă este puțin solubil, însă se descompune conform ecuației :



$$COCl_2 + 2\,H_2O = H_2CO_3 + 2\,HCl$$

Din punct de vedere chimic, fosgenul este prin urmare cloranhidrida acidului carbonic.

Din cauza toxicității sale și a greutății lui specifice mari cât și prin faptul că este ieftin și ușor de obținut, fosgenul a fost întrebuințat în cantități imense în timpul primului război mondial ca gaz otrăvitor de luptă. Din cauză că intră ușor în combinație chimică cu mulți compuși organici, fosgenul își găsește o largă întrebuințare și în timp de pace în diferite sinteze.

33. In cazuri de otrăvire cu fosgen (punct de topire —104°, punct de fierbere + 8°) este absolut necesar repaosul complet al victimei. Se recomandă și inhalare de oxigen curat.

Asemănător cu fosgenul este compusul bromului ($COBr_2$), un lichid cu punctul de fierbere 65° (cu descompunere). Formarea de $COBr_2$ din CO este însoțită de degajarea unor cantități foarte mici de căldură (1 kcal/mol g). In raport cu apa $COBr_2$ se comportă asemănător cu fosgenul, însă hidrolizează cu mult mai încet. Dimpotrivă, COF_2 (gaz incolor, cu miros pătrunzător, care se lichefiază la — 83° și se solidifică la — 114°), hidrolizează cu mult mai repede decât fosgenul. Compușii corespunzători ai iodului nu sunt cunoscuți. Din amestecul acestor compuși a fost obținut COFCl (temperatură de topire — 138°, temperatură de fierbere — 42°). De asemenea se cunoaște și $CO(N_3)_2$, *carbonilazida*.

34. Reacția dintre CO și vaporii de *sulf* :



$$CO + S \rightleftarrows COS + 8 \text{ kcal}$$

decurge destul de repede numai la temperaturi ridicate. Gazul astfel obținut (S = C = O) este incolor și fără miros. Se lichefiază la — 50° și se solidifică la — 139°. In apă, oxisulfura de carbon se disolvă destul de ușor (aprox. 0,5 volume de gaz la un volum de apă) și se descompune treptat conform ecuației :



$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$

Compusul de *seleniu* al oxidului de carbon (COSe), analog cu oxisulfura de carbon, este un gaz incolor care se lichefiază la — 28° și se solidifică la — 122°. La fel a fost obținut și COTe, gazos.

Oxidul de carbon are proprietatea de a intra în reacție de adiție cu unele *metale*. Astfel de reacții au loc de obicei numai la temperaturi ridicate și sub presiuni ridicate. Astfel se obțin compușii *carbonil-metalici* ai fierului, nichelului și cromului [$Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Cr(CO)_6$ și altele], care trebue considerați drept substanțe complexe.

Carbonilii metalici sunt de obicei corpuri lichide volatile ori solide,

insolubile în apă, însă uşor solubile în anumiţi solvenţi organici. Prin încălzire, ei se descompun destul de uşor în oxid de carbon şi metalul respectiv.

35. Pentru metalele amintite mai sus, obţinerea de compuşi de carbonil este caracteristică numai pentru crom, molibden, wolfram şi reniu. Carbonilii primelor trei elemente corespund formulei $E(CO)_6$ şi sunt cristale incolore, ce sublimează uşor, dând naştere la vapori a căror tensiune atinge 760 mm la 147°, respectiv 156° şi 175°. La presiuni mai mici ei pot fi sublimaţi fără descompunere. La o presiune obişnuită şi peste 120° ei încep să se descompună încet în metalul respectiv şi oxid de carbon.

Din punct de vedere al stabilităţii lor chimice, carbonilii amintiţi întrec toate celelalte substanţe de acest fel. La o temperatură obişnuită nu acţionează asupra lor nici HCl, nici H_2SO_4 şi nici bazele (în absenţa oxigenului). Sub influenţa acidului azotic concentrat ei se descompun totuşi. Sub acţiunea clorului intervine fenomenul de descompunere, cu formare de cloruri ale metalelor respective.

Carbonilul de reniu nu se formează prin acţiunea Re asupra CO, însă se poate obţine pornind dela Re_2O_7. El corespunde formulei $[Re(CO)_5]_2$ şi se prezintă ca un corp cristalin, incolor, care sublimează uşor la 140°. Descompunerea termică a acestui corp cu formare de Re şi CO se observă abia peste 200°. Asemănător altor carbonili metalici, el este insolubil în apă, este însă solubil în solvenţi organici.

Prin acţiunea halogenilor asupra $[Re(CO)_5]_2$, obţinem compuşi de tipul $Re(CO)_5Hal$ (unde Hal = Cl, Br, J). Toate acestea sunt substanţe solide, inodore, care sublimează uşor. Volatilitatea şi solubilitatea lor în solvenţi organici creşte plecând dela Cl—Br—J. Descompunerea lor prin încălzire începe în jurul temperaturii de 400°.

36. Oxidul de carbon formează compuşi complecşi şi cu unele săruri. Unii dintre aceşti compuşi ($OsCl_2 \cdot 3\,CO$, $PtCl_2 \cdot CO$ etc.) se pot obţine în stare solidă, alţii ($Ag_2SO_4 \cdot CO$, $CuCl \cdot CO$, etc.), sunt stabili numai în soluţie. De fenomenul formării ultimului compus este legată absorpţia oxidului de carbon într'o soluţie de CuCl în HCl concentrat. Astfel de compuşi se formează probabil şi în soluţiile de CuCl în amoniac; soluţiile acestea se întrebuinţează la analiza gazelor pentru absorpţia de CO.

37. După cum s'a menţionat mai sus, oxidul de carbon nu intră în combinaţie, în condiţii obişnuite, nici cu apa şi nici cu bazele. Dimpotrivă, la 120° (şi la o presiune de 3...4 at) se formează uşor sărurile acidului formic (HCOOH) după ecuaţia $NaOH + CO = HCOONa + 29$ kcal.

38. Prin acţiunea oxidului de carbon asupra potasiului metalic, se formează la 80° un compus cristalin, incolor, foarte detonant, având compoziţia: $K_6C_6O_6$. Acest corp, eliberând potasiul, se transformă uşor într'un oxid de cabon cu compoziţia C_6O_6 (trichinona), care poate fi privit ca un produs de polimerizare al oxidului de carbon. Incă un oxid de carbon (suboxid) de compoziţie C_3O_2 se poate obţine din acidul malonic (corp organic de compoziţie $C_3H_4O_4$) prin pierderea a două molecule de apă sub acţiunea P_2O_5. Acest suboxid de carbon este un corp gazos, incolor, cu un miros pătrunzător, care se lichefiază la + 7° şi se solidifică la − 107°. Forma moleculei sale corespunde unei structuri lineare



$$O{=}C{=}C{=}C{=}O \quad d_{CC} = 1{,}27\ \text{Å}\ ;\ d_{CO} = 1{,}18\ \text{Å}$$

adică el poate fi considerat ca un carbonil al carbonului $C(CO)_2$. Suboxidul de carbon se descompune aproximativ la 40°, arde în aer cu o flacără albăstruie funinginoasă; cu apa dă din nou acidul malonic. In fine, oxidul de carbon cu compoziţia $C_{12}O_9$ (anhidrida acidului melitic) este şi el cunoscut. Toţi aceşti compuşi sunt încă relativ puţin studiaţi şi nu şi-au găsit până acum o întrebuinţare practică. Interesant este faptul că descompunerea termică a suboxidului de carbon C_3O_2 are loc, probabil, conform ecuaţiei:

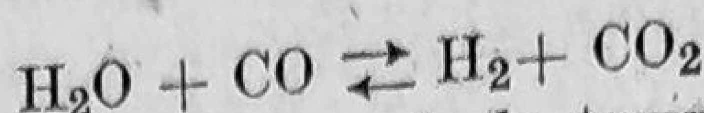


$$C_3O_2 \rightleftarrows C_2 + CO_2$$

Produsele acestei descompuneri sunt de culoare roşie accentuată.

39. Oxidarea CO în soluţie are loc în multe cazuri, în mod sensibil, numai în prezenţa unui catalizator. La alegerea acestuia influenţează natura corpului oxidant. Astfel $KMnO_4$ oxidează cel mai uşor cu CO în prezenţă de Ag foarte fin, $K_2Cr_2O_7$ în prezenţa sărurilor de mercur, $KClO_3$ în prezenţă de OsO_4. In genere, în ceea ce priveşte proprietăţile lui de reducător, oxidul de carbon se aseamănă cu hidrogenul molecular, ţinând seama că el este mai activ, în condiţii normale, decât ultimul.

40. Activitățile deosebite ca reducători pentru CO și H_2 pot fi apreciate prin studiul reacției reversibile



$$H_2O + CO \rightleftarrows H_2 + CO_2$$

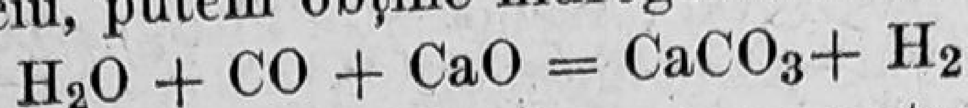
al cărei echilibru se stabilește destul de repede la temperaturi ridicate (mai ales în prezență de Fe_2O_3). Pentru constantele acestei reacții s'au obținut următoarele valori:

$$\frac{[H_2O]\,[CO]}{[H_2]\,[CO_2]} = K$$

Temperatura °C	700	800	830	1000	1200	1400
K	0,60	0,90	1,0	1,7	2,6	3,45

Din tabela de mai sus se constată că la 830° se găsesc în amestec cantități egale de CO și H_2. Prin urmare, la această temperatură afinitatea ambelor gaze pentru oxigen este aceeași. Sub 830° activitatea reducătoare a oxidului de carbon este mai mare, iar peste 830° este mai puternică aceea a H_2. Reacția de mai sus are loc în parte și în timpul formării gazului de apă.

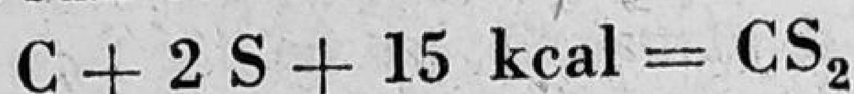
41. Acționând asupra unuia dintre produsele acestei reacții, putem strica echilibrul ei conform legii acțiunii maselor. De aceea, trecând un curent de amestec de CO și vapori de apă peste oxidul de calciu, putem obține hidrogenul conform ecuației:



$$H_2O + CO + CaO = CaCO_3 + H_2$$

Această reacție merge destul de repede chiar la o temperatură de 400...500° (mai ales în prezența prafului de fier metalic).

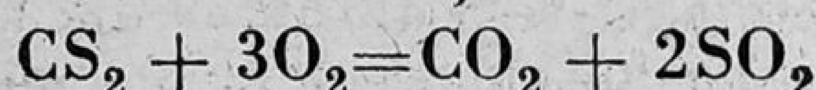
Contrar procesului de formare a CO_2 din elemente, care este foarte exotermic, reacția dintre carbon și sulf este endotermică:



$$C + 2\,S + 15\ \text{kcal} = CS_2$$

In tehnică *sulfura de carbon* (CS_2) se obține trecând vaporii de sulf printr'un strat de cărbune incandescent.

Sulfura de carbon curată este un lichid incolor, cu un miros destul de plăcut, însă deoarece conține de obiceiu neînsemnate urme ale unor descompuneri parțiale, el capătă un miros nesuferit și o coloare mai mult sau mai puțin gălbuie. In apă, sulfura de carbon este aproape insolubilă, iar în condiții obișnuite nu reacționează chimic cu ea. Sulfura de carbon este destul de volatilă și începe să fiarbă la + 46°. Vaporii de sulfură de carbon sunt otrăvitori și se aprind destul de ușor în aer, arzând conform ecuației:



$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

Sulfura de carbon este un solvent admirabil pentru o serie de metaloizi (S, P, etc.), grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc și altele. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea ei în tehnică pentru extragerea unor astfel de substanțe din diferite produse naturale. Cantități și mai mari de CS_2 se întrebuințează în industria unui gen de mătase artificială — „viscoza". In afară de aceste două utilizări mai principale, sulfura de carbon se întrebuințează și în alte domenii (în lupta cu dăunătorii culturilor agricole, în industria chimică, etc.).

42. Molecula $S = C = S$ este lineară și se caracterizează prin distanța $d_{CS} = 1{,}54$ Å. Sulfura de carbon are densitatea 1,26 și se solidifică abia la — 109°. Solubilitatea ei în apă atinge abia cifra de 0,15% în greutate. Hidroliza sulfurii de carbon după formula



$$CS_2 + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2S$$

devine perceptibilă abia la o temperatură de peste 150°. Cuptorul electric în care se fabrică CS_2 în industrii este arătat în fig. 210.

43. Inspirarea aerului care conține vapori de sulfură de carbon în proporție de 0,3% și mai mult, poate să provoace îmbolnăviri serioase. Prin otrăviri cronice cu doze mici de vapori de sulfură de carbon, se produc cele mai felurite turburări ale sistemului

nervos (mai ales ale simţului vederii), turburări a căror formă variază dela om la om. De multe ori se produce şi o turburare a funcţiunii organelor digestive.

44. La fel cu bioxidul de carbon, CS_2 este o anhidridă acidă şi, intrând în reacţie cu sulfuri metalice, dă naştere sărurilor *acidului tiocarbonic* (H_2CS_3), de exemplu, după ecuaţia :



$$BaS + CS_2 = BaCS_3$$

Tiocarbonaţii metalelor celor mai active (ca Na, K, Ba, Ca şi NH_4) sunt absolut stabili pe când compuşii celorlalte sunt dimpotrivă, instabili, descompunându-se mai mult sau mai puţin uşor. In stare solidă, majoritatea sărurilor de H_2CS_3 au o coloare vie galbenă, iar soluţiile lor sunt de obiceiu colorate în roşu. In apă se disolvă bine numai puţine dintre sărurile acizilor tiocarbonici şi anume compuşii Na, K şi NH_4. Tiocarbonatul de potasiu se întrebuinţează contra dăunătorilor culturilor agricole (mai ales contra filoxerei).

45. Acidul tiocarbonic liber poate fi obţinut prin acţiunea acizilor tari asupra soluţiilor sărurilor sale. Cu această ocazie intervine o virare bruscă a colorii dela roşu către galben, iar după aceea (dacă soluţia de tiocarbonat a fost destul de concentrată) se depune parţial H_2CS_3 sub forma unui lichid uleios (care se solidifică la -31^0). Cu toate că acest acid în stare liberă se descompune treptat în CS_2 şi H_2S, el este totuşi cu mult mai stabil decât acidul carbonic.

46. Afară de H_2CS_3, care ar trebui să poarte denumirea mai precisă de acid *tri*tiocarbonic, au putut fi obţinuţi şi produşii de substituire incompletă ai atomilor de oxigen din H_2CO_3 prin sulf cu formare de acizi *mono-* şi *di*tiocarbonic (H_2CO_2S, H_2COS_2). Unii dintre compuşii organici ai acestuia din urmă au o importanţă mare pentru tehnologia „viscozei". De asemenea se cunosc tiocompuşii organici ai formei *orto* a acidului carbonic, de exemplu $C(SCH_3)_4$ (punct de topire 66^0).

47. Prin acţiunea unor derivaţi metalici ai hidrogenului sulfurat (de exemplu Na_2S_2) asupra CS_2, se obţin sărurile acidului *tetratiomonopercarbonic* (H_2CS_4). Din ele se poate obţine H_2CS_4 în stare liberă cu ajutorul acizilor tari. Acest corp se prezintă sub formă de lichid uleios, cu mult mai puţin stabil decât H_2CS_3.

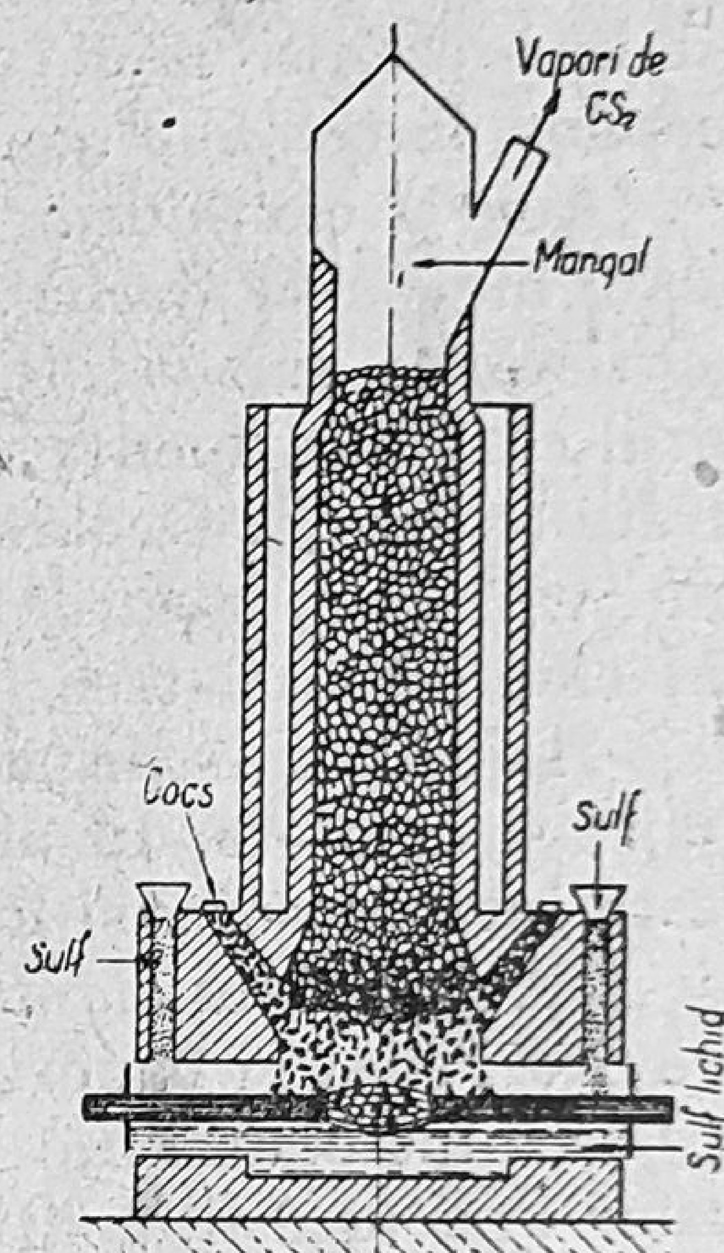


Fig. 210. — Cuptorul electric pentru obţinerea sulfurii de carbon.

48. Afară de sulfura de carbon sunt cunoscuţi şi alţi compuşi cu sulf, derivând din înlocuirea atomilor de oxigen din compuşii oxigenaţi ai carbonului, *monosulfura* (CS) şi *subsulfura* (C_3S_2). Primul se formează în urma descărcărilor electrice obscure într'o atmosferă de vapori de CS_2 şi la temperaturi foarte joase; el se prezintă sub forma unui corp solid, incolor şi foarte nestabil. Cel de al doilea, puţin mai stabil, poate fi obţinut prin acţiunea flacării arcului voltaic asupra vaporilor de CS_2. Subsulfura de carbon (S=C=C=C=S) este un lichid roşu cu un miros pătrunzător, care se solidifică prin răcire la -1^0. Atât CS cât şi C_3S_2, se transformă singure foarte uşor în produşii lor de polimerizare solizi şi de coloare închisă. Sunt cunoscute şi sulfurile de carbon cu formula brută C_4S şi C_5S_2, cât şi compuşii micşti CSSe şi CSTe.

49. Prin acţiunea sulfurii de carbon asupra PCl_5 în tub închis la 100^0, se poate obţine conform ecuaţiei :



$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3$$

analogul cu sulf al fosgenului, *tiofosgenul* ($CSCl_2$). Acesta se prezintă sub forma unui lichid roşu de densitate 1,5, care fierbe la 76^0 şi care se separă de $PSCl_3$ prin distilare fracţionată. Tiofosgenul are un miros neplăcut, este otrăvitor şi se descompune încet sub influenţa apei (cu formare de CO_2, H_2S şi HCl).

50. In afară de tiofosgen se cunoaşte şi tioclorura de carbon, $CSCl_4$, care se obţine prin acţiunea clorului asupra sulfurii de carbon răcite, în prezenţa unor urme de iod (care joacă rol de catalizator). Reacţia are loc după ecuaţia :

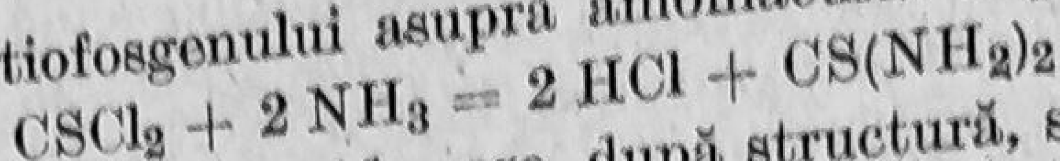


$$2\,CS_2 + 5\,Cl_2 = 2\,CSCl_4 + S_2Cl_2$$

$CSCl_4$ se separă de clorura de sulf prin antrenare cu vapori. In stare pură, acest corp se

prezintă sub forma unui lichid cu un miros neplăcut, care fierbe la 149°. Structura tioclorurii citate corespunde probabil formulei $Cl_3C \cdot SCl$. Sub acțiunea reducătorilor ea trece ușor în tiofosgen.

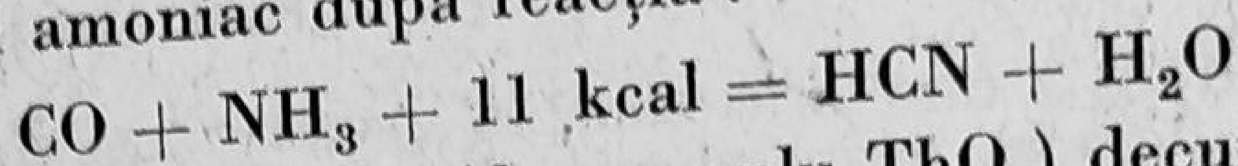
51. Prin acțiunea tiofosgenului asupra amoniacului după ecuația :



$$CSCl_2 + 2\,NH_3 = 2\,HCl + CS(NH_2)_2$$

se poate obține *tioureea* sau *tiocarbamida* care, după structură, se poate considera analogul cu sulf al ureei. Acest corp se prezintă sub formă de cristale incolore, care se topesc la cca 180° și care sunt cu ușurință solubile în apă. Pentru acest corp este caracteristic faptul că intră în compoziție în sfera interioară a compușilor complecși ai metalelor grele (Curnacov, 1895).

Reacția combinării directe a carbonului cu azotul este foarte endotermică și are loc numai la temperaturi foarte înalte. Dintre compușii simpli ai azotului cu carbonul, cel mai important este acidul *cianhidric* (HCN) care poate fi obținut din CO și amoniac după reacția :



$$CO + NH_3 + 11\ kcal = HCN + H_2O$$

care în prezența unor catalizatori (de exemplu ThO_2) decurge destul de repede, începând la cca 500°.

Acidul cianhidric este un lichid incolor, cu miros slab, dar caracteristic și care începe să fiarbă la + 26°. Cu apă HCN se amestecă în orice proporție. Proprietățile sale acide sunt destul de slab manifestate, ceea ce determină faptul că sub influența unor acizi mai puternici el este pus în libertate din sărurile lui (*cianuri*). Deoarece o astfel de reacție are loc chiar sub influența acidului carbonic, sărurile acidului cianhidric (NaCN, KCN, etc.) miros în aer a acid cianhidric și trec în mod treptat în carbonații respectivi.

Majoritatea sărurilor acidului cianhidric sunt în mod practic insolubile în apă și incolore. In afară de sărurile în a căror compoziție intră ionul CN', acesta intră deseori și în compoziția sferei interioare a diferiților compuși complecși. Atât acidul cianhidric cât și sărurile lui sunt *foarte otrăvitoare*. La fel de otrăvitori sunt și vaporii de HCN.

Acidul cianhidric se întrebuințează mai ales în lupta împotriva dăunătorilor agriculturii, pentru dezinfectarea încăperilor și la sinteza diferiților compuși organici, iar sărurile lui (mai ales NaCN și KCN) la extracția aurului, la argintarea și la aurirea galvanică a metalelor, etc.

52. Pentru obținerea acidului cianhidric anhidru pur în condiții de laborator se întrebuințează un amestec de praf, bine frecat, de KCN și KHS și care este supus încălzirii. Un astfel de acid are densitatea 0,7 și se solidifică la — 14°. Proprietățile acide ale acidului cianhidric în soluție apoasă se caracterizează prin valoarea lui $K = 7 \cdot 10^{-10}$. Sub forma de vapori o parte din moleculele acidului cianhidric sunt asociate. Acești vapori se aprind ușor în aer și ard cu o flacără violetă.

Nefiind un solvent bun pentru majoritatea sărurilor, acidul cianhidric lichid ionizează totuși puternic partea lor disolvată. Acest ultim fapt este datorit valorii ridicate a constantei lui dielectrice (158 la 0° și 107 la 25°), care este chiar mai mare decât cea a apei (V, § 2, 7). Interesant este faptul că acidul sulfuric disolvat în HCN lichid nu se comportă ca un electrolit.

53. HCN, atât în stare liberă cât și în soluție apoasă, este stabil numai în prezența unor mici cantități de acizi minerali liberi (ori a altor anumite substanțe), care joacă astfel rolul de *stabilizatori*. Dacă HCN este păstrat fără acestea (sau mai ales în prezența unor urme de baze), el se transformă treptat în produși de polimerizare — substanțe solide, colorate închis. Acest proces (influențat de unele condiții rămase încă neexplicabile), merge atât de repede, încât dă naștere chiar la explozia acidului cianhidric. Prin fierberea

soluţiilor de acid cianhidric în apă, are loc fenomenul hidrolizei HCN şi formarea formiatului de amoniu conform ecuaţiei :



$$HCN + 2\,H_2O \rightleftarrows HCOONH_4$$

54. Molecula HCN se caracterizează prin structura ei lineară ($d_{HC} = 1,06$ Å, $d_{CN} = 1,15$ Å) şi are un caracter polar bine pronunţat (lungimea dipolului este de 0,60 Å). Acidul obişnuit conţine un amestec de două forme, care se deosebesc prin structura lor :



$$H - C \equiv N \qquad C \leftarrow N - H$$

forma normală — isoforma

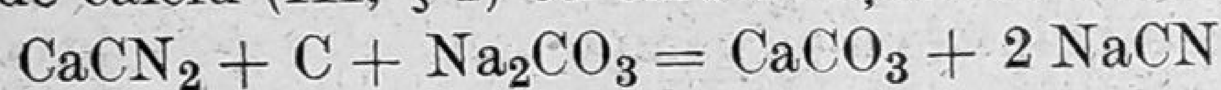
Ambele forme se transformă una într'alta (prin schimbarea poziţiei protonului). De aceea ele se găsesc într'un echilibru dinamic, a cărui poziţie depinde de temperatură. In condiţii normale, mai mult de 99% din întreaga cantitate de acid cianhidric se găseşte sub formă normală, dar prin ridicarea temperaturii echilibrul se schimbă în favoarea isoformei.

55. Dacă în genere un corp se prezintă sub două forme mai mult sau mai puţin diferite din punct de vedere al structurii atomice, forme care se găsesc una faţă de cealaltă într'un echilibru dinamic, se poate vorbi despre o *tautomerie* a corpului respectiv, iar formele sub care el se prezintă se numesc forme *tautomere*. In prezent este cunoscut faptul că tautomeria este un fenomen cu mult mai răspândit decât se presupunea înainte. Acest fenomen se observă mai ales la acei compuşi la care tautomeria se bazează pe *migrarea protonului*, adică pe schimbarea poziţiei intermoleculare a nucleului de hidrogen faţă de ceilalţi atomi. O astfel de migrare este întovărăşită de schimbarea respectivă a structurii electronice a moleculei.

56. Doza de HCN mortală pe cale internă pentru organism este de 0,1 g. Influenţa toxică a acidului cianhidric (cât şi a cianurilor), este produsă probabil de forma *iso* a (HNC). Acţiunea aceasta se produce mai ales prin paralizarea centrului sistemului nervos de respiraţie, din care cauză, în cazul unei doze suficiente de acid cianhidric, moartea se produce aproape instantaneu. In organism acidul cianhidric se descompune destul de uşor, dând naştere la produse nevătămătoare, astfel încât prin înghiţirea unor doze ce nu produc moartea, după o primă perioadă de otrăvire acută, urmează foarte repede însănătoşirea organismului fără niciun fel de complicaţii.

Ca prim ajutor în cazurile de otrăvire stomacală cu HCN ori cu sărurile lui luate în doze mici, se recomandă provocarea cât mai repede a vomitării (gâdilarea interioară a gâtlejului sau înghiţirea unei soluţii de săpun în apă), cât şi înghiţirea unei soluţii de 1% $Na_2S_2O_3$. In cazuri de otrăvire cu vapori de HCN se recomandă inspirarea de amoniac. In ambele cazuri, atunci când victima se află în stare de leşin, trebue să i se facă respiraţie artificială.

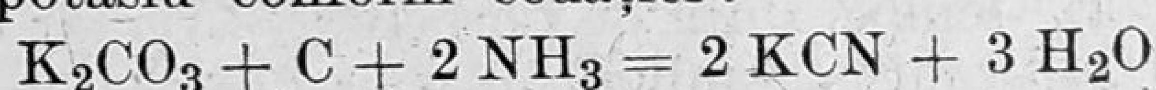
57. Metoda de bază întrebuinţată în tehnică pentru obţinerea cianurilor, constă în topirea cianamidei de calciu (IX, § 1) cu cărbune şi sodă. Reacţia are loc după ecuaţia :



$$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCN$$

Deoarece $CaCO_3$ este practic insolubil, NaCN poate fi separată cu ajutorul apei. Cianura de sodiu curată se prezintă sub forma unei substanţe cristaline, incolore, care se topeşte (în absenţa aerului), fără a se descompune, la 564° şi este foarte solubilă în apă.

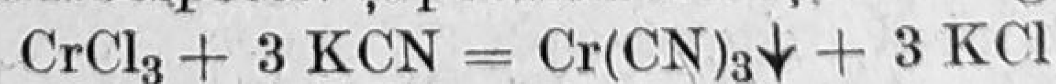
Prin calcinarea unui amestec de potasă şi cărbune într'un curent de amoniac, se formează cianura de potasiu conform ecuaţiei :



$$K_2CO_3 + C + 2\,NH_3 = 2\,KCN + 3\,H_2O$$

Această sare se topeşte, în absenţa aerului, la 635°, iar la temperaturi mai înalte se evaporă fără a se descompune. In apă ea este uşor solubilă.

58. După cum s'a amintit şi mai sus, pentru ionul CN− este foarte caracteristic faptul de a intra în sfera interioară a compuşilor complecşi. Metoda generală pentru obţinerea unor astfel de *cianuri complexe*, constă în acţiunea unui exces de KCN asupra sărurilor metalelor respective. Precipitatul de cianuri simple (care se depune în prima fază), se disolvă după aceea în surplusul de precipitator din cauza formării cianurilor complexe, uşor solubile, din metalul respectiv şi potasiu. Reacţia decurge, de exemplu, conform ecuaţiei :



$$CrCl_3 + 3\,KCN = Cr(CN)_3\downarrow + 3\,KCl$$



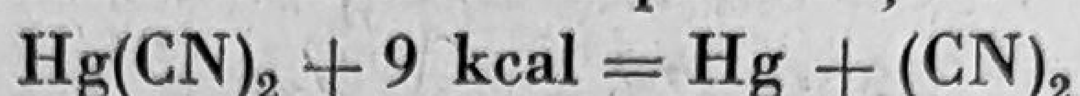
$$Cr(CN)_3 + 3\,KCN = K_3[Cr(CN)_6]$$

Majoritatea cianurilor complexe cristalizează bine din soluţii. Compoziţia compuşilor complecşi de diferite tipuri depinde de valenţa atomului care formează aceşti compuşi şi de numărul lui caracteristic (coordonator). Aşa, de exemplu pentru ionul Mn^{++} şi V^{++}

este caracteristic $M_4[E(CN)_6]$, unde M este metalul monovalent. Ca exemplu poate să servească $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, de coloare violet închisă și $K_4[V(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, de coloare galben-cafeniu. Tipul $M_3[E(CN)_6]$ este caracteristic în particular pentru Mn^{+++}, Cr^{+++} și V^{+++}, dintre care sărurile de potasiu sunt colorate respectiv în roșu închis, galben și roșu rubiniu. Ionii Mo^{4+} și W^{4+} formează complecșii de tipul $M_4[E(CN)_8]$, iar ionii Mo^{5+} și W^{5+} tipul $M_3[E(CN)_8]$. Ambele tipuri se caracterizează prin coloarea lor galbenă. Pentru ionul V^{4+} este cunoscută sarea lui verde, având compoziția $K_2[V(CN)_6]$. In unele cazuri, în afară de sărurile complexe, se formează și acizii liberi respectivi, ca de exemplu $H_4[Mn(CN)_6]$, incolor și $H_4[E(CN)_8] \cdot 6\,H_2O$, de coloare galbenă (unde E reprezintă Mo și W) etc.

Stabilitatea legăturii CN$-$ în sfera interioară, cât și stabilitatea compușilor complecși amintiți mai sus, depind foarte mult în condiții normale de natura corpului formator de complex. Așa, spre exemplu, compușii Mn^{2+} în soluții apoase se descompun treptat și se oxidează la aer. Dimpotrivă, compușii Mo^{4+} sunt foarte stabili. O particularitate tipică pentru ionul CN$-$ constă în mărirea stabilității compușilor complecși, în a căror sferă interioară intră, pentru cazurile când elementul formator de complex este de valență mică. De exemplu, printr'o reducere energică a soluției sării incolore de $M_4[Mn(CN)_6]$ se formează complexul de tipul $M_5[Mn(CN)_6]$, care este până acum singurul compus cunoscut al manganului monovalent. Cu toate că acești compuși se oxidează foarte ușor, ei pot fi obținuți sub formă de cristale incolore, solubile în apă pe care o colorează în galben viu.

Prin încălzirea cianurii de mercur după reacția :



$$Hg(CN)_2 + 9\ kcal = Hg + (CN)_2$$

se formează cea mai simplă combinație a azotului cu cărbunele — *cianul* ($N \equiv C - C \equiv N$). Din elemente, acest corp ce obține direct, însă în cantități mici, cu ajutorul arcului voltatic, într'o atmosferă de azot.

Cianul este un gaz incolor și otrăvitor cu miros caracteristic. In apă este ușor solubil, descompunându-se treptat în soluție. Din punct de vedere al proprietăților chimice cianul se aseamănă mult cu halogenii, rolul atomului de halogen fiind jucat de radicalul CN.

59. Molecula cianului este lineară și se caracterizează prin distanța $d_{CC} = 1{,}37$ Å și $d_{CN} = 1{,}16$ Å. Reacția formării lui din elemente este puternic endotermică (71 kcal/mol g). Prin păstrare, cianul (punct de topire $-34°$, punct de fierbere $-21°$), se transformă într'un produs solid de coloare închisă, insolubil, care este un rezultat al polimerizării sale („paracianul"). Prin încălzire acest produs trece în cian (în absența aerului), la o temperatură de 860°. Aprinzându-l în aer, el arde cu o flacără roșie purpurie. Produsele arderii sale sunt : CO_2 și N_2. Reacția aceasta este însoțită de o importantă degajare de căldură (260 kcal/mol g).

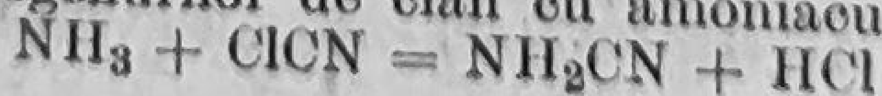
60. Prin acțiunea acidului clorhidric concentrat, cianul se combină cu două molecule de apă și trece în *oxamidă* $(CONH_2)_2$. Acest corp se prezintă sub formă de praf alb, cristalin, insolubil în apă. Prin încălzire sublimează cu descompunere parțială.

61. *Compușii cianului cu halogenii* (ClCN, BrCN, JCN) se obțin prin acțiunea halogenului respectiv, în stare liberă, asupra HCN. Dintre ei, *clorura de cian* ClCN este un gaz incolor (punct de topire $-6°$, temperatură de fierbere $+13°$), iar bromura de cian (punct de topire 52°) și JCN sunt substanțe cristaline, volatile. Toți acești trei compuși sunt foarte otrăvitori. In afară de acțiunea lor toxică directă (asemănătoare cu aceea a HCN), vaporii lor au o acțiune lacrimogenă puternică chiar în concentrații extrem de mici.

Prin încălzirea AgF cu JCN în stare anhidră (temperatură de fierbere 149° și de topire 136°, sub presiune), se poate obține de asemenea *fluorura de cian* (FCN). In condiții normale acest compus este un gaz incolor. Printr'o răcire puternică el se transformă într'un praf cristalin, alb, care sublimează în jurul temperaturii de $-72°$. In reacția dintre BrCN și NaN_3 se obține cianazida, N_3CN (temperatură de topire 40°).

62. Analogul fosgenului este *carbonilcianida* $CO(CN)_2$, lichid incolor, care trece ușor în galben sub influența luminii (temperatura de topire $-35°$, temperatura de fierbere $+66°$), cu miros pătrunzător asemănător cu cel al HCN. Vaporii lui ard în aer cu o flacără violetă. Cu apa el reacționează puternic (cu explozie), dând CO_2 și HCN. In privința celorlalte proprietăți, el se aseamănă foarte mult cu fosgenul.

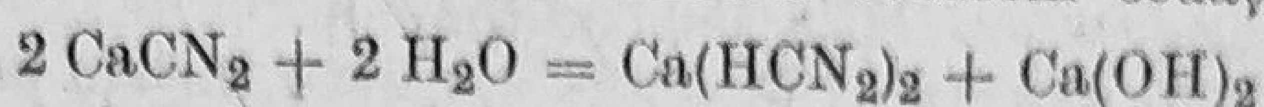
63. Prin acțiunea halogenurilor de cian cu amoniacul, după ecuația



$$NH_3 + ClCN = NH_2CN + HCl$$

se poate obține *cianamida* ($H_2N - C \equiv N$). Acesta se prezintă sub forme de cristale incolore (temperatură de topire 44°), ușor solubile în apă, alcool și eter. Cianamida în stare lichidă este un solvent bun pentru o serie de compuși anorganici.

Cianamida se caracterizează prin proprietățile ei foarte slab acide. Dintre sărurile ei, o importanță mare practică o are cianamida de calciu obținută pe cale uscată (IX, § 1). Prin acțiunea apei această sare hidrolizează conform ecuației:



$$2\,CaCN_2 + 2\,H_2O = Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2$$

Cianamidele metalelor grele nu sunt solubile în mod practic în apă. Cea mai interesantă dintre ele este sarea galbenă verzuie de argint. Pentru cianamida însăși sunt probabile două forme tautomere aflate în echilibru



$$H_2N - C \equiv N \rightleftarrows HN = C = NH$$

Intr'un mediu acid sau puternic bazic aceasta se combină ușor cu o moleculă de apă, formând ureea.

64. Prin acțiunea bromurii de cian asupra cianamidei de sodiu după ecuația:



$$Na_2NCN + BrCN = NaN(CN)_2 + NaBr$$

se formează sarea de sodiu a *dicianamidei* [$HN(CN)_2$]. Aceasta poate fi obținută în soluție prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra emulsiei apoase a sării de cupru greu solubilă în apă. Dicianamida liberă este cunoscută numai în soluție și se caracterizează prin proprietățile ei puternic acide. Incercările de separare au dus la polimerizarea și la precipitarea produșilor acestei polimerizări de compoziții schimbătoare.

65. Prin adiția unei molecule de amoniac la o moleculă de cianamidă după ecuația:



$$NH_3 + NH_2CN = (NH_2)_2CNH$$

se poate obține *guanidina*. Acest compus se aseamănă din punct de vedere al structurii cu ureea în care atomul de oxigen este înlocuit cu grupa imidică. Guanidina este un corp cristalin foarte higroscopic și incolor. Prin funcția ei chimică ea constitue o bază monoacidă puternică, formând cu acizii tipici săruri stabile. Dimpotrivă, în prezența bazelor, ea hidrolizează treptat până la uree și amoniac.

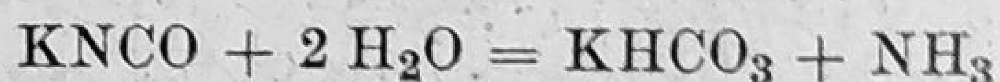
Inlocuind 1 și chiar 2 atomi de hidrogen prin unele metale se pot obține unii produși, cum ar fi sărurile de argint. Aceasta se obține în mod practic prin adăogarea de $AgNO_3$ într'o soluție apoasă puternic bazică. O altă caracteristică pentru guanidină este faptul că ea intră în sfera interioară a compușilor complecși.

66. Reacția dintre cian și baze decurge în mod analog cu reacția dintre primul și halogenii liberi. Rezultatul acestor reacții este formarea concomitentă de săruri cianhidrice și de *acid cianic* (HNCO):



$$(CN)_2 + 2\,KOH = KCN + KNCO + H_2O$$

Cianații se pot obține și prin oxidarea atentă a cianurilor, în particular prin topirea lor în prezența unor oxidanți. Cianatul de potasiu se obține și prin încălzirea de KCN în aer. Această sare este ușor solubilă în apă, iar prin încălzire se descompune treptat conform ecuației:



$$KNCO + 2\,H_2O = KHCO_3 + NH_3$$

Pentru HNCO sunt probabile următoarele 2 forme tautomere al căror echilibru este deplasat puternic spre stânga:



$$H - N = C = O \rightleftarrows N \equiv C - O - H$$

Prin acțiunea cianatului de argint asupra tetraclorurii de siliciu în benzol obținem 98% $Si(NCO)_4$ (punct de topire 26°, punct de fierbere 186°) și 2% $Si(OCN)_4$ (punct de topire 35°, punct de fierbere 247°). Intr'o soluție apoasă, acidul cianic ($K = 1 \cdot 10^{-4}$) se descompune foarte repede cu formare de NH_3 și CO_2.

Aceeași compoziție elementară ca și acidul cianic o are și *acidul fulminic*, care se deosebește de primul printr'o așezare diferită a atomilor în moleculă, după cum reiese din următoarele formule:

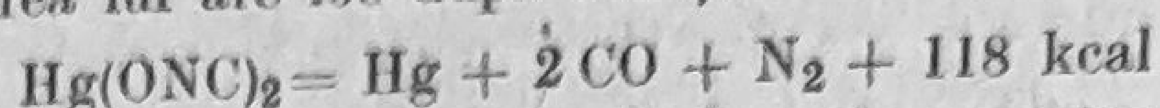


$$H - N = C = O \qquad H - O - N = C$$

acid cianic — acid fulminic

Ambele substanțe sunt foarte nestabile în stare liberă. Dintre sărurile lor, cel mai mare interes îl prezintă (NH_4NCO), *cianatul de amoniu* și [$Hg(ONC)_2$], *fulminatul de mercur*. Primul a jucat un rol foarte important în domeniul chimiei teoretice, deoarece a servit

ca produs inițial pentru prima sinteză artificială, a unei substanțe organice (ureea). Fulminatul de mercur explodează ușor prin lovire și deaceea se întrebuințează foarte mult ca detonator. Descompunerea lui are loc după ecuația:



$$Hg(ONC)_2 = Hg + 2\,CO + N_2 + 118 \text{ kcal}$$

Ca detonator pentru gloanțe, se întrebuințează deseori amestecul de 25% $Hg(ONC)_2$, 50% clorat de potasiu și 25% trisulfură de antimoniu.

67. Prin acțiunea AgNCO și J_2 în tetraclorură de carbon se poate obține în stare liberă *oxicianul*, $(NCO)_2$. Acesta este o substanță cristalină albă (temperatură de topire — 12°), stabil numai la temperaturi joase.

Prin fierberea cu sulf a unei soluții de cianură de potasiu (sau prin topirea ambelor substanțe) se obține o sare a *acidului sulfocianhidric*, (H — S — C≡N), *rodanura de potasiu*, după ecuația:

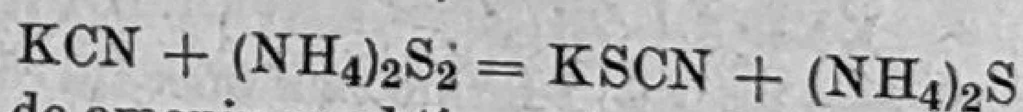


$$KCN + S = KSCN$$

HSCN în stare liberă este incolor, având un miros pătrunzător. Acest acid se poate păstra numai la temperaturi foarte joase sau într'o soluție apoasă diluată (sub 5%). Spre deosebire de acidul cianhidric, acidul sulfocianhidric disociază foarte puternic (la fel ca și HCl, HNO_3 ș. a.). Majoritatea sărurilor lui (numite *rodanați* sau *rodanuri*) sunt incolore, ușor solubile în apă și complet stabile în condiții normale. Dintre acestea, în practică se întâlnesc mai ales sărurile de amoniu și de potasiu. Ambele se întrebuințează în industria coloranților, în medicină și în ramura fotografică, fiind și de mare importanță pentru chimia analitică. Spre deosebire de cianuri, sărurile acidului sulfocianhidric sunt puțin otrăvitoare. Cantități mici din aceste săruri se găsesc și în saliva omului.

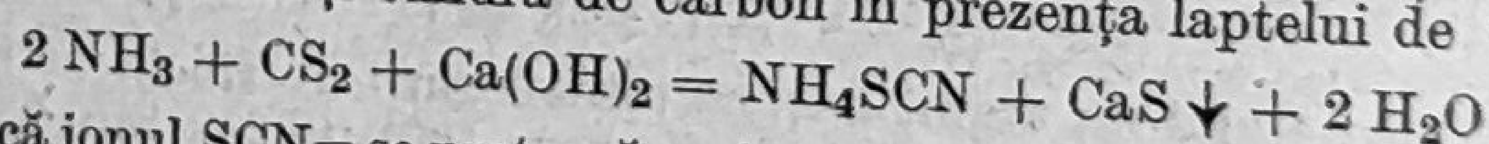
68. Acidul sulfocianhidric liber se poate obține cu ajutorul reacției, sub vacuum, dintre KSCN și $KHSO_4$, prin condensarea vaporilor ce se formează prin ajutorul răcirii cu aer lichid. Masa cristalină, albă, care se formează astfel, se topește la — 110°. Mai sus de — 90°, ea începe să se polimerizeze cu formare de produși solizi, la început albi, iar mai apoi colorați diferit. Polimerul se topește la cca + 3° cu descompunere. In stare de vapori HSCN se prezintă sub forma monomoleculară. Nu este rezolvată încă chestiunea formelor tautomere ale acestui acid după schema HSCN ⇄ SCNH.

69. Combinarea sulfului cu sărurile acidului cianhidric se produce cel mai ușor prin acțiunea asupra lor a S din polisulfura de amoniu (pentru simplificare s'a luat formula bisulfurii de amoniu):



$$KCN + (NH_4)_2S_2 = KSCN + (NH_4)_2S$$

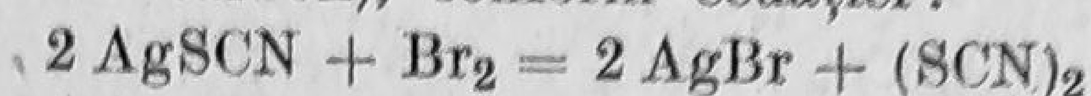
In tehnică rodanatul de amoniu se obține prin acțiunea (sub presiune și la 110°) dintre soluția concentrată de amoniac și sulfura de carbon în prezența laptelui de var $Ca(OH)_2$:



$$2\,NH_3 + CS_2 + Ca(OH)_2 = NH_4SCN + CaS\downarrow + 2\,H_2O$$

70. Cu toate că ionul SCN— se pretează mai puțin, prin intrarea lui în sfera interioară, la formarea de compuși complecși decât ionul CN—, rodanurile complexe sunt destul de numeroase. Ca exemple se pot da sărurile de tip $M_3[E(SCN)_6]$ (unde E reprezintă crom, molibden sau vanadiu) cât și $M_4[Mn(SCN)_6]$. Dintre aceștia, compușii de coloare roșie închisă ai cromului nu dau imediat după disolvare în apă nici reacțiile caracteristice pentru $Cr^{\cdots}$ și nici pentru SCN′, totuși după un timp oarecare aceste soluții capătă treptat o coloare verde datorită apariției ionilor de $Cr^{\cdots}$. Dintre sărurile simple care stau la baza acestor compuși complecși, este interesantă sulfocianura de mangan, care se formează prin disolvarea de $MnCO_3$ în HSCN. Spre deosebire de toți ceilalți compuși ai $Mn^{\cdot\cdot}$, care sunt colorați în roșu deschis, $Mn(SCN)_2$ anhidru este galben, iar hidratul lui cristalin $Mn(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ este de coloare verde aprins. Prin disolvarea lui în apă, apare întâi coloarea verde care trece în roz numai după o diluare îndestulătoare.

71. Dintre sărurile greu solubile ale HSCN, cea mai mare importanță practică o are *sulfocianura de argint* (AgSCN), de coloare albă. Prin acțiunea bromului asupra acestei sări (în soluție de sulfură de carbon), conform ecuației:



$$2\,AgSCN + Br_2 = 2\,AgBr + (SCN)_2$$

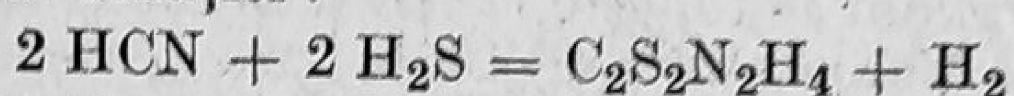
se obține $(SCN)_2$ liber, corp cristalin de culoare galbenă, stabil numai la temperaturi joase, cu punct de topire -2°. Din punct de vedere al proprietăților lui chimice (însă nu din punct de vedere al stabilității lui), el se aseamănă mult cu halogenii liberi, în particular cu iodul. Astfel, ca și halogenii, în stare liberă el este un oxidant și se combină direct cu unele metale formând sărurile acidului HSCN. Clorul și bromul liber elimină molecula de SCN din sărurile lui, iar prin acțiunea iodului asupra lor, se stabilește următorul echilibru:



$$2\,SCN' + J_2 \rightleftarrows 2\,J' + (SCN)_2$$

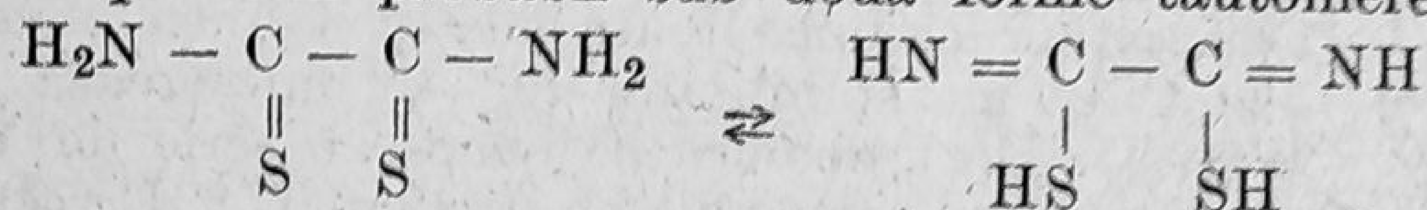
Spre deosebire de iod, pentru acest acid sunt cunoscute combinațiile lui cu sulful, $S(SCN)_2$ și $S_2(SCN)_2$. De asemenea ne sunt cunoscuți compușii lui cu seleniul, $(SeCN)_2$, *selenocianul* și o serie de compuși ai *acidului selenocianhidric* (HSeCN).

72. Din punct de vedere al compoziției lui elementare, o mare asemănare cu acidul sulfocianhidric o are $C_2S_2N_2H_4$, care se formează prin reacția dintre acidul cianhidric și hidrogenul sulfurat conform ecuației:



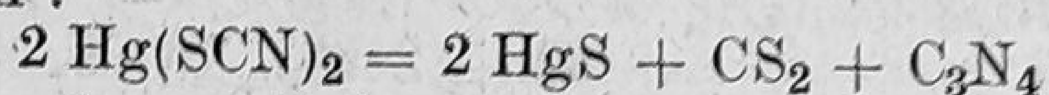
$$2\,HCN + 2\,H_2S = C_2S_2N_2H_4 + H_2$$

Acest corp se prezintă probabil sub două forme tautomere:



El se prezintă sub formă de cristale de coloare roșie portocalie, care se descompun la 170°. In apă este relativ ușor solubil (0,02 mol./l), descompunându-se treptat cu formare de acid oxalic, NH_3 și H_2S. Având proprietăți acide slab manifestate ($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$), acest corp formează cu cationii unor metale compuși greu solubili, de un colorit caracteristic (Voznesenschi, 1935). In particular el este un reactiv foarte sensibil pentru cupru.

73. *Nitrura* normală a *carbonului* (C_3N_4) se formează prin descompunerea termică a sulfocianurei de mercur:



$$2\,Hg(SCN)_2 = 2\,HgS + CS_2 + C_3N_4$$

Nitrura de carbon este o masă amorfă, foarte voluminoasă, colorată în galben, foarte higroscopică, însă insolubilă în apă sau în vreun alt solvent. Prin încălzirea sa până la roșu, ea se descompune în cian și azot liber.

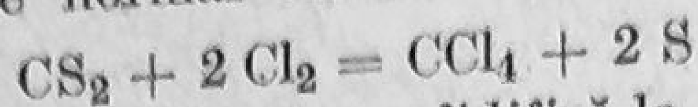
Cei mai simpli compuși *halogenați* ai carbonului corespund formulei $CHal_4$. Printr'o acțiune directă a elementelor se formează numai compușii fluorului, ceilalți obținându-se numai prin metode indirecte. Cel mai important compus halogenat al carbonului din punct de vedere practic este *tetraclorura de carbon* (CCl_4).

Tetraclorura de carbon este un lichid greu, incolor, cu un miros slab, caracteristic, fierbând la $+77^\circ$. In apă, CCl_4 este aproape insolubilă. Din punct de vedere chimic se caracterizează mai ales prin inerția sa. Astfel, în condiții obișnuite, CCl_4 nu intră în combinație nici cu oxigenul din aer, nici cu apa, nici cu acizii sau bazele. Inspirarea prelungită a vaporilor de tetraclorură de carbon provoacă turburări serioase ale organismului.

Tetraclorura de carbon este un solvent excelent pentru diverse grăsimi, uleiuri, gudroane, coloranți, etc. și poate servi de aceea ca un mijloc bun pentru curățirea petelor.

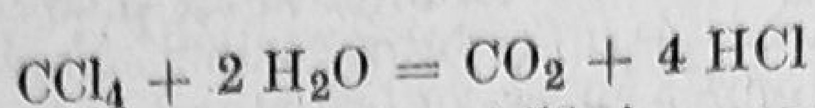
Deoarece nu este inflamabilă în stare lichidă și nici în stare gazoasă, lucrând cu ea se elimină complet pericolul unui incendiu și din această cauză CCl_4 este preferată unor solvenți cu mult mai ieftini, ca de exemplu sulfura de carbon, amintită mai sus. Afară de aceasta, CCl_4 se întrebuințează la sintezele organice și în lupta contrea dăunătorilor agriculturii.

74. In tehnică, tetraclorura de carbon se obține de obiceiu prin acțiunea clorului asupra CS_2. Prin încălzire la o temperatură de cca 60° și în prezența unui catalizator (de exemplu FeS), reacția decurge normal conform ecuației :



$$CS_2 + 2\,Cl_2 = CCl_4 + 2\,S$$

Tetraclorura de carbon are densitatea 1,6 și se solidifică la −23°. Cu toate că ea este inertă din punct de vedere chimic, totuși atacă vizibil câteva metale (de exemplu Al, Fe). In prezența lor CCl_4, chiar la temperaturi obișnuite, se descompune treptat cu apa, conform reacției :



$$CCl_4 + 2\,H_2O = CO_2 + 4\,HCl$$

Deoarece tetraclorura de carbon nu este inflamabilă, iar vaporii săi sunt grei, se întrebuințează la confecționarea unor sisteme de stingătoare de foc.

75. Analog cu tetraclorura de carbon, compușii celorlalți halogeni se obțin de obiceiu prin descompunerea CCl_4 prin încălzirea ei respectiv cu AgF, $AlBr_3$ sau AlJ_3. Moleculele celor 4 compuși halogeni $CHal_4$ se prezintă sub formă de tetraedri regulați cu distanța d_{CHa} = 1,36 Å, respectiv 1,76 Å, 1,93 Å și 2,12 Å. *Tetrafluorura de carbon* este, în condiții normale, un gaz (temperatură de topire −187°, temperatură de fierbere −128°), CBr_4 și CJ_4 sunt corpuri solide. Primul se topește la 90° și fierbe la 190°, iar cel de al doilea sublimează în vacuum în jurul temperaturii de 100°. Spre deosebire de ceilalți compuși halogeni $CHal_4$, care sunt incolori, CJ_4 are o coloare roșie închisă. Din punct de vedere al proprietăților chimice toate aceste corpuri se aseamănă în genere cu CCl_4, iar stabilitatea lor se micșorează dela F — Cl — Br spre J. De asemenea se cunosc o serie de compuși micști de halogeni cu carbonul, în particular CHFClBr (temperatură de topire −115°, temperatură de fierbere 36°) și fluorura solidă de compoziție $(CF)_x$. Fluoroclorurile mixte ale metanului și etanului cunoscute sub denumirea tehnică de „freon", au început să fie mult întrebuințate la mașinile frigorifere.

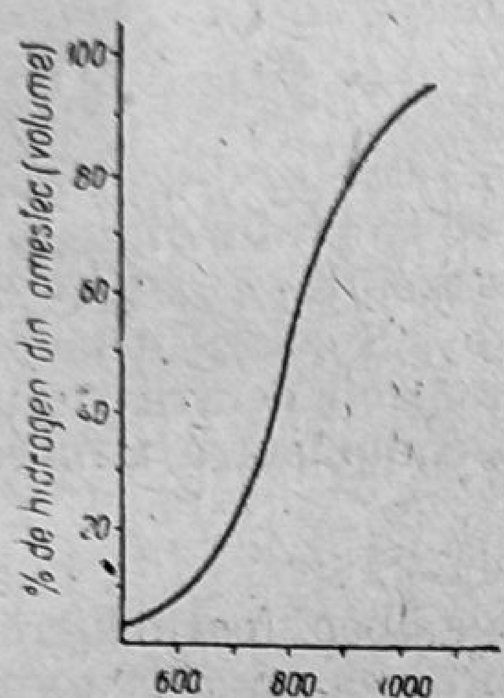
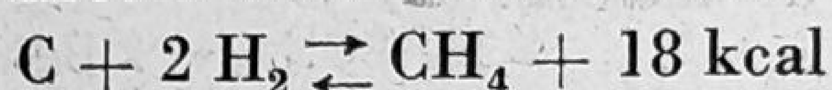


Fig. 211.—Echilibrul reacției $C + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_4$.

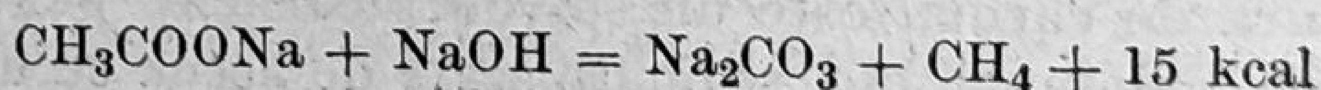
Reacția directă dintre carbonul amorf și hidrogen :



$$C + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 18\ \text{kcal}$$

din care rezultă *metanul* (CH_4), nu are loc în mod practic în condiții normale. Prin încălzire și în prezența unui catalizator (praf fin de Ni) se stabilește un anumit echilibru a cărui stare, după cum reiese din fig. 211, depinde mult de temperatură. In afară de această metodă de sinteză, metanul poate fi obținut și prin alte procedee, dacă pornim dela combinații mai complexe ale carbonului. In natură el se formează în mod continuu prin descompunerea materiilor organice în absența aerului (în mlaștini). El intră de multe ori în compoziția gazelor naturale și în atmosfera minelor de cărbune. Circa 30% metan intră în compoziția gazului de iluminat care se obține prin distilarea pe cale uscată a cărbunelui de piatră.

76. In condițiile de laborator, metanul se poate obține ușor prin încălzirea unui amestec de acetat de sodiu (CH_3COONa) și sodă caustică. Reacția aceasta decurge conform ecuației :

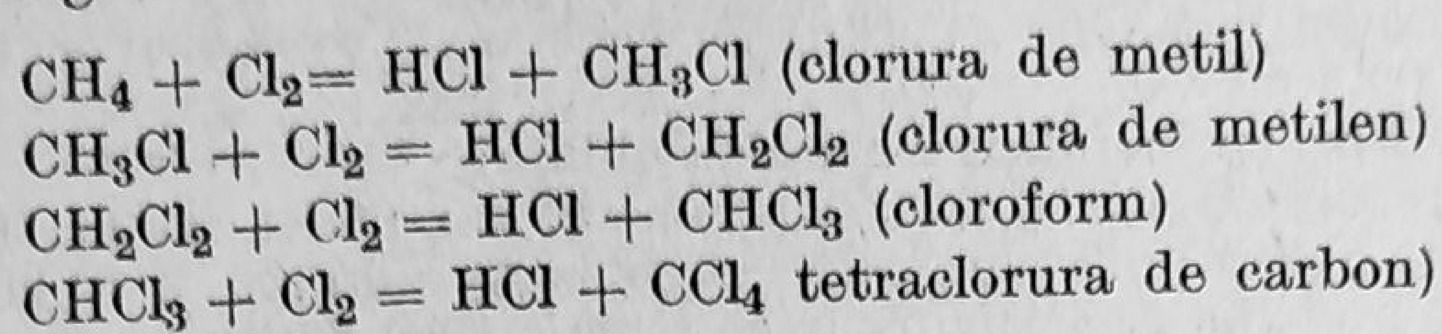


$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4 + 15\ \text{kcal}$$

Pentru a preîntâmpina atacarea vaselor de sticlă de către soda caustică, este rațional să întrebuințăm calce sodată.

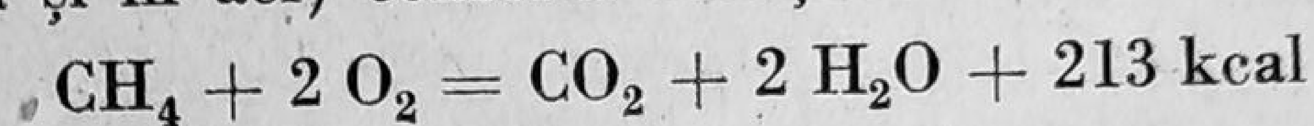
Metanul este reprezentantul cel mai simplu al numeroaselor combinații dintre carbon și hidrogen, care poartă denumirea de *hidrocarburi* și care sunt studiate mai îndeaproape în chimia organică. El se prezintă sub forma unui gaz

incolor și inodor, cu temperaturi de fierbere și topire foarte joase (respectiv — 162° și — 184°). In apă CH_4 se disolvă relativ greu (cca 4 volume la 100, în condiții normale). Din punct de vedere chimic, în condiții obișnuite, metanul se caracterizează prin marea lui inerție. In special nu acționează asupra lui nici bazele și nici acizii. Acțiunea clorului se produce numai sub influența directă a luminii solare sau prin încălzire și are ca urmare înlocuirea treptată a hidrogenului din metan cu clor conform ecuațiilor:



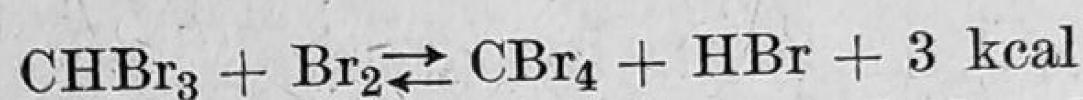
$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl$ (clorura de metil)
$CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CH_2Cl_2$ (clorura de metilen)
$CH_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CHCl_3$ (cloroform)
$CHCl_3 + Cl_2 = HCl + CCl_4$ tetraclorura de carbon)

In mod analog, însă numai prin încălzire, decurge și reacția cu bromul. Cu oxigenul, metanul nu reacționează în condiții obișnuite, însă când este aprins în oxigen arde (ca și în aer) conform ecuației:



$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O + 213 \text{ kcal}$$

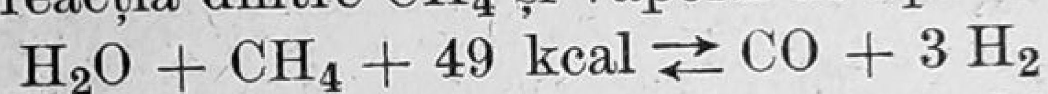
77. Sub formă de vapori, la temperaturi ridicate, se stabilește un anumit echilibru între diferiții compuși halogenați ai metanului și între aceștia și halogenii liberi. De exemplu pentru reacția:



$$CHBr_3 + Br_2 \rightleftarrows CBr_4 + HBr + 3 \text{ kcal}$$

la o temperatură de 250°, avem: $[CBr_4]\,[HBr]/[CHBr_3]\,[Br_2] = 0{,}3$, adică echilibrul este puțin deplasat spre stânga.

78. Gazele naturale bogate în metan constitue înainte de toate un combustibil foarte bun, deoarece 1 m^3 din aceste gaze desvoltă prin ardere 8...9000 kcal. In afară de aceasta, ele pot să servească ca excelentă materie primă pentru obținerea unor mari cantități de hidrogen. Metoda întrebuințată pentru aceasta (așa numita metodă de *conversie a metanului*) se reduce la reacția dintre CH_4 și vaporii de apă la 800...1000°, după ecuația:



$$H_2O + CH_4 + 49 \text{ kcal} \rightleftarrows CO + 3\,H_2$$

Din fiecare m^3 de gaz natural se obțin astfel cca 2,5 m^3 de hidrogen.

Pe teritoriul U.R.S.S., se cunosc multe zăcăminte de gaze naturale (Bacu, Saratov, Buguruslan ș. a.), care conțin peste 90% metan. Dintre acestea, zăcămintele din Saratov nu deservesc numai locurile din apropiere, ci alimentează cu gaze și Moscova, cu care sunt legate printr'o conductă lungă de cca 850 km. In planul anului 1950 se prevede extracția a 8,4 miliarde m^3 de gaze naturale.

79. Arderea unui amestec de metan (sau a altor gaze inflamabile) cu aer, are loc numai atunci când conținutul în procente al amestecului nu trece de anumite limite. De exemplu pentru CH_4, CO și H_2, avem următoarele *limite de inflamabilitate* (în procente de gaz inflamabil pe volum):

CH_4	CO	H_2
5...13	6...71	6...71

Aceste cifre se referă la presiune obișnuită și sunt date numai pentru orientare, deoarece în afară de presiune limitele de inflamabilitate depind și de o serie de alți factori.

La o încălzire locală a amestecului, având o compoziție favorabilă pentru aprindere, arderea se răspândește aproape brusc în tot volumul lui, dând naștere chiar la explozii. Ca material inflamabil pentru astfel de amestecuri explozibile cu aer, pot fi socotite nu numai gazele sau vaporii, ci și praful anumitor substanțe inflamabile (cărbune, făină, zahăr etc.). Prin aceasta se explică exploziile care au uneori loc la elevatoare, fabrici de zahăr, etc.

80. In fig. 212 este arătată influența presiuni asupra izbucnirii exploziei într'un amestec gazos. Chiar la temperaturi favorabile pentru reacție, aceasta decurge cu o viteză măsurabilă pentru unele intervale de mică presiune (intervalul *AB*) și de presiune mare (intervalul *CD*). Dimpotrivă, pentru unele intervale (*BC*) de presiune mijlocie, când are loc reacția, explozia decurge cu o viteză nemăsurabilă. Intr'astfel de intervale, explozia

este datorată caracterului înlănțuit al reacției, ceea ce în mod analog se produce între limitele inferioare și cele superioare ale reacției de oxidare ale fosforului cu oxigenul (IX, § 5 17).

81. Pentru a produce aprinderea unui amestec gazos oarecare, este absolut necesară încălzirea cel puțin a unui loc limitat până la o temperatură minimală, temperatură care poartă denumirea de *temperatură de inflamabilitate*. Aceasta depinde, în afară de natura gazelor ce intră în reacție și de compoziția procentuală a amestecului, de presiune, de felul aprinderii cât și de alte condiții. De aceea această temperatură nu este o constantă, ci variază în câmpul unor limite mai mari sau mai mici. Astfel, amestecul de metan și de aer se aprinde sub presiune obișnuită la 650...750°, oxidul de carbon la 640...660° și hidrogenul la 580...590°.

82. Insăși existența anumitor temperaturi de inflamabilitate este în strânsă legătură cu energia de activare a reacțiilor (IV, § 3, 7). In genere, componenții amestecului gazos, capabili să reacționeze între ei din punct de vedere chimic, intră în reacție și la temperaturi mai joase decât o indică apariția flacării, deoarece reacția care decurge cu o viteză mare este întovărășită de degajare de căldură și lumină. Totuși reacția, care în astfel de condiții are loc numai între anumite molecule destul de active, dă naștere din această cauză la o mică cantitate de căldură, care se radiază foarte repede din cauza conductibilității termice, cât și din cauza emisiunii de raze luminoase, etc.

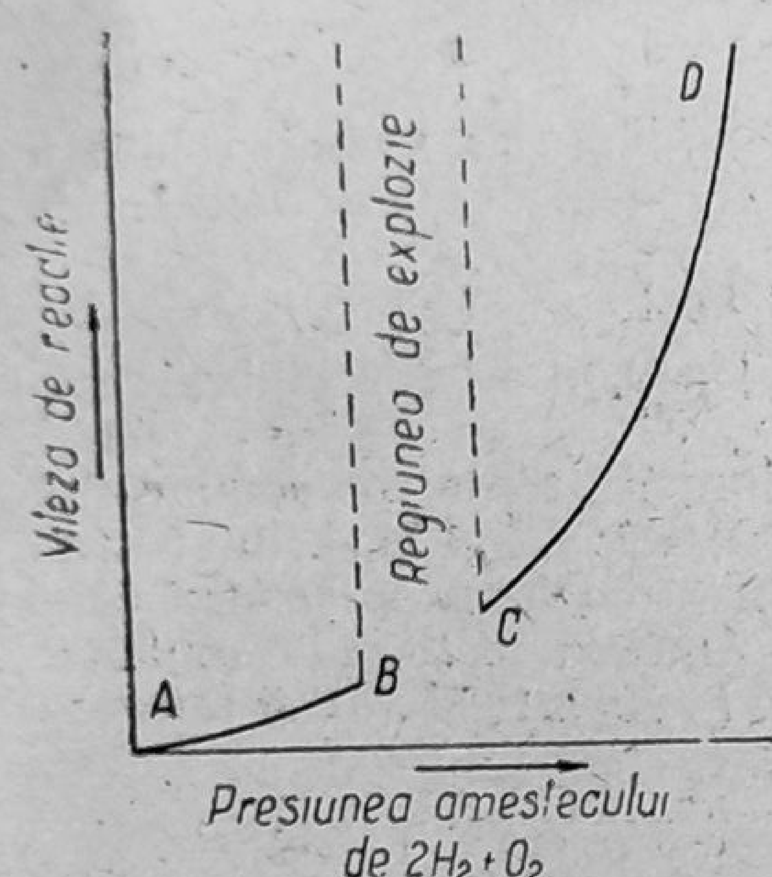


Fig. 212.—Dependența de presiune a vitezei în sinteza apei.

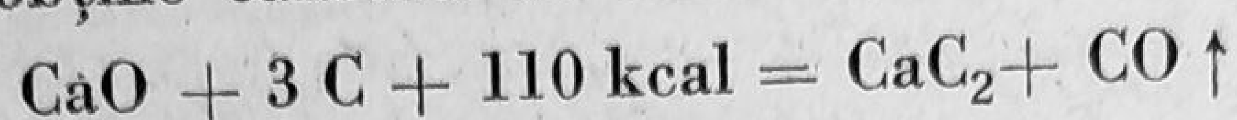
Prin ridicarea temperaturii la locul de încălzire, numărul moleculelor active din imediata apropiere se mărește, mărind astfel și cantitatea de căldură, ca rezultat al reacției dintre aceste molecule. Sub anumite condiții de temperatură (corespunzătoare temperaturii de inflamabilitate) în imediata apropiere a locului care este încălzit se naște în cele din urmă o astfel de situație, încât într'o unitate de timp anumită cantitatea de căldură care se formează este mai mare decât aceea care este radiată. Acest fapt produce o încălzire până la temperatura de inflamabilitate a părților vecine ale sistemului, dela care în aceleași condiții și în același fel pornește mai departe activarea întregii mase de molecule; acest fenomen se răspândește în întreaga masă a sistemului. Ceea ce urmează este o mărire bruscă a vitezei procesului pe toată suprafața supusă reacției, fapt ce produce flacăra.

83. Caracterul arderii unui sistem oarecare depinde de structura lui interioară. Dacă părțile lui componente sunt intim amestecate între ele, flacăra se răspândește repede în tot volumul lui și se produce explozia. Dimpotrivă, dacă gazele supuse reacției se amestecă numai în momentul reacției (lucru ce se întâmplă la lămpile obișnuite), arderea se produce numai la suprafață și flacăra arde liniștit.

Deoarece arderea lichidelor și a corpurilor solide are loc numai la suprafața de atingere cu aerul, ea decurge mai mult sau mai puțin liniștit. In afară de temperatura de aprindere (care corespunde începutului de ardere a întregii suprafețe), gradul de inflamabilitate a lichidului se caracterizează deseori prin *temperatura de inflamabilitate*. Prin aceasta se înțelege temperatura minimă la care se aprind vaporii lichidului la apropierea flacării (lichidul însuși neaprinzându-se). De exemplu, conform caietelor de sarcini, temperatura de inflamabilitate a diferitelor tipuri de petrol nu are voie să fie mai mică de 28°. Arderea însăși a petrolului are loc abia la cca 300°.

Cu *metalele*, cărbunele reacționează abia la temperaturi înalte. Produsele acestei reacții se numesc *carburi*. Cea mai mare importanță practică o are *carbura de calciu* (CaC_2) care servește și ca materie primă la fabricarea cianamidei de calciu (IX, § 1). Foarte importante sunt și combinațiile cu wolframul (WC și W_2C), a căror foarte mare duritate permite în multe cazuri înlocuirea diamantului.

Majoritatea carburilor se obțin mai ușor prin încălzirea până la roșu în prezența carbonului nu a înseși metalelor, ci chiar a oxizilor lor. La temperaturi înalte are loc reducerea acestora din urmă, când metalul se combină cu carbonul. Prin încălzirea unui amestec de carbon și oxid de calciu (CaO) în cuptorul electric se obține carbura de calciu. Produsul obținut prin reacția :



$$CaO + 3\,C + 110\,kcal = CaC_2 + CO \uparrow$$

este de obiceiu de coloare cenușie din cauza unor urme de carbon în stare liberă.

Pură, carbura de calciu se prezintă sub formă de cristale albe și transparente, care sunt foarte stabile la încălzire.

84. In cuptorul arătat în fig. 213 servesc drept electrozi pentru fabricarea de CaC_2 pe de o parte grafitul *A*, care acoperă fundul cuptorului într'un strat gros, iar pe de altă parte blocul de cărbune *C* așezat în poziție verticală. In timpul reacției, lângă pereții cuptorului se formează o coajă din amestecul inițial, care este străpunsă de un dispozitiv special *B*, servind la scoaterea carbidului lichid. Produsul care se solidifică în recipientul *D* este fărâmițat în bucăți. Pentru producerea unei tone de carbură de calciu, sunt necesare 3000 kWh de energie electrică. Producția anuală mondială antebelică a atins cifra de 4 milioane tone.

85. Toate *carburile* sunt corpuri solide, care în stare pură cristalizează ușor. Ele nu sunt volatile și sunt insolubile în toți solvenții cunoscuți până în prezent. Din această cauză, greutățile lor moleculare adevărate nu sunt stabilite, trebuind să ne mulțumim cu formulele cele mai simple. In unele cazuri acestea corespund valențelor carbonului și metalului respectiv, în celelalte cazuri ele indică complexitatea structurii moleculare a carburii. In această privință și din cauza unor serii de proprietăți (stabilitatea majorității lor la încălzire și comportarea față de apă), carburile se aseamănă mult cu nitrurile studiate în capitolul precedent.

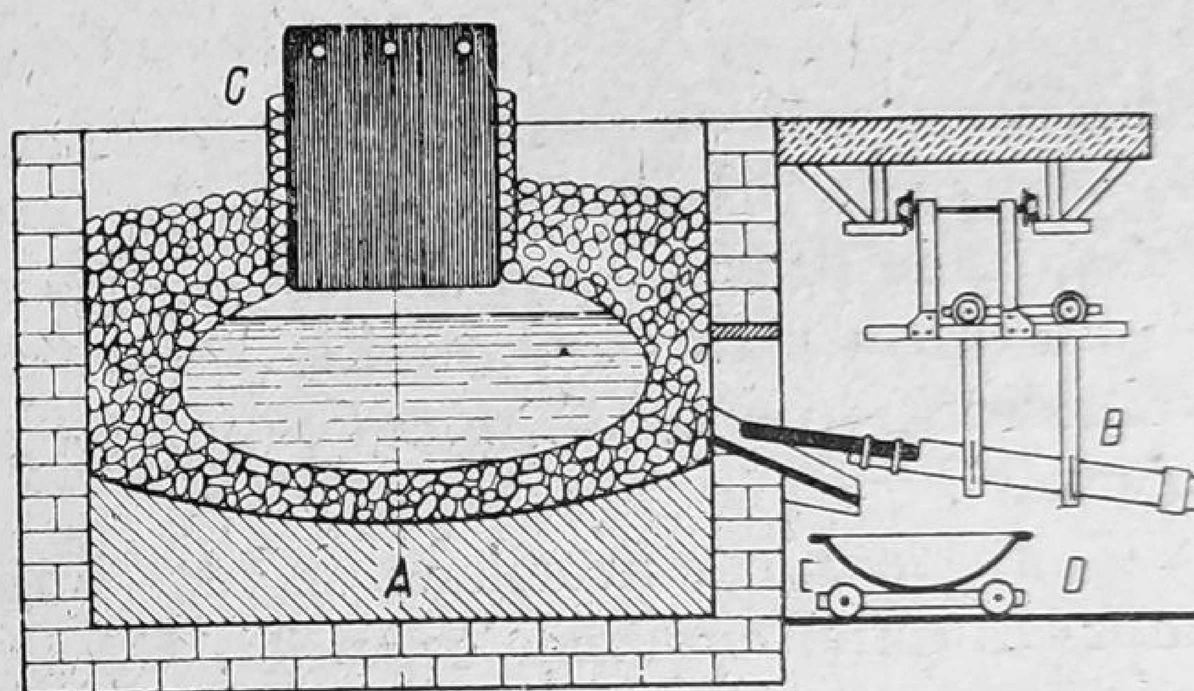


Fig. 213. — Cuptorul electric pentru fabricarea CaC_2.

In privința comportării față de apă și față de acizii diluați, carburile se împart în două mari grupe : cele care sunt descompuse de către acizi și apă și cele care nu sunt.

Prima grupă din punctul de vedere al naturii chimice a produselor volatile de descompunere se poate subîmpărți la rândul ei în grupe, formând : *a*) acetilena (C_2H_2), *b*) metanul (CH_4) și *c*) amestec de diferite produse.

Carburile care aparțin primului tip trebue privite ca produși de înlocuire ai hidrogenului din acetilenă. La baza lor stau metalele cele mai active care se află în seria tensiunilor (Volta) în partea stângă, dela Mg inclusiv, cât și Al, Ce, Cu, Ag, Au și Hg. Formula generală a tuturor carburilor care aparțin acestei grupe are în general aspectul M_2C_2 pentru metalele monovalente, MC_2 pentru cele bivalente și M_2C_6 pentru cele trivalente.

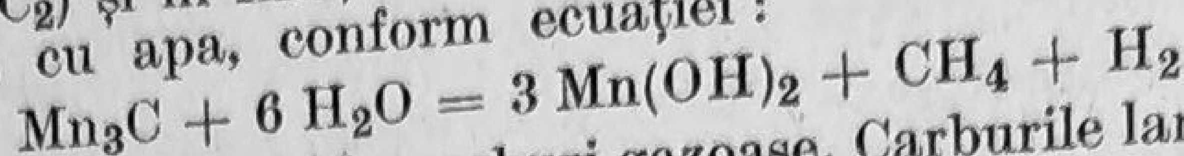
In mod asemănător carburile de tipul al doilea trebuesc privite ca produși de înlocuire ai hidrogenului din metan cu un metal. Ele sunt cunoscute numai pentru beriliu și aluminiu, formulele acestora (Be_2C și Al_4C_3) corespunzând valențelor obișnuite ale elementelor componente. Prin acțiunea apei fierbinți sau a acizilor diluați, aceste două corpuri se descompun producând metan curat :



$$Al_4C_3 + 12\,H_2O = 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4 \uparrow$$

In grupul carburilor care aparțin tipului 3 și care prin descompunere produc un amestec de produși diverși, intră Mn_3C, carbura formată de familia lantanidelor, de toriu

(cu formula generală EC_2) și în fine, carbura de uraniu, U_2C_3. Dintre acestea, Mn_3C reacționează de preferință cu apa, conform ecuației:



$$Mn_3C + 6\,H_2O = 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

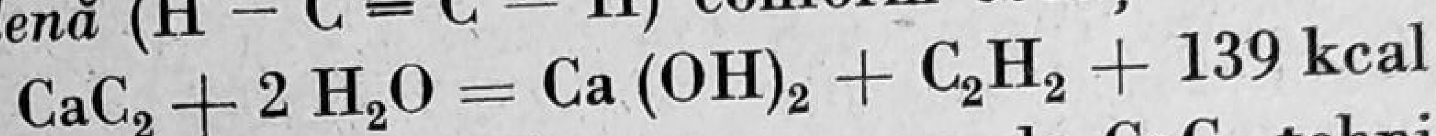
In același timp se formează și alte hidrocarburi gazoase. Carburile lantanidelor și ale toriului dau în special un amestec de acetilenă (70...80%) și de metan cca (20%), iar carbura de uraniu dă mai ales un amestec de hidrocarburi lichide diferite. Acestea din urmă se formează probabil din cauza unor reacții catalitice secundare, care au loc la suprafața U_2C_3 între produsele gazoase, care se produc în prima fază (H_2, C_2H_2 și CH_4).

Carburile care nu pot fi descompuse de acizi diluați, sunt de asemenea foarte stabile chiar în raport cu alți agenți chimici, cât și la încălzire. Toate însă pot să fie descompuse în prezența aerului prin topirea cu baze. Unele din ele ce aparțin acestei grupe, conduc bine curentul electric. Intre acestea se socotesc Cr_3C_2, Cr_7C_3, Cr_4C, MoC, Mo_2C, WC, W_2C, V_4C_3, NbC, TaC, Ta_2C. Cele mai multe corpuri ce aparțin acestui tip fac parte din grupa substanțelor ce se topesc cel mai greu. Iată câteva din punctele de topire ale unora dintre acestea

MoC	Mo_2C	WC	W_2C	V_4C_3	NbC	TaC
2690°	2695°	2870°	2860°	2800°	3500°	3880°

Carbura de tantal cementată cu nichel („Ramet”) se întrebuințează în tehnică ca material extrem de dur.

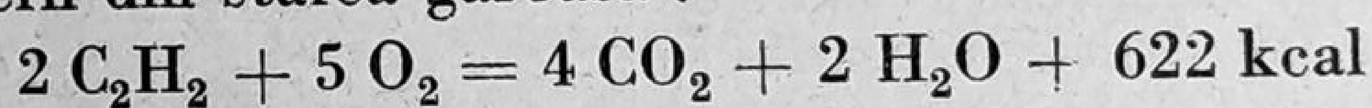
Cu apa (chiar cu urme) carbura de calciu reacționează foarte energic cu formare de *acetilenă* (H — C ≡ C — H) conform ecuației:



$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca\,(OH)_2 + C_2H_2 + 139\text{ kcal}$$

Acetilena care se formează prin descompunerea de CaC_2 tehnic are un miros neplăcut din cauza unei serii de impurități (NH_3, PH_3, H_2S, etc.) In stare pură, ea se prezintă sub formă de gaz care se lichefiază abia la — 82°, incolor, cu un miros slab caracteristic. Acetilena se disolvă destul de ușor în apă (1 :1 volumetric în condiții normale), dar ea se disolvă și mai bine în mulți solvenți organici.

In tehnică, acetilena se întrebuințează ca materie primă pentru sinteza unor anumiți compuși organici. Ca gaz în stare foarte pură ea se întrebuințează ca narcotic la operațiile chirurgicale. O întrebuințare practică foarte importantă a acetilenei se bazează pe cantitățile mari de căldură care se desvoltă la reacția arderii din starea gazoasă:

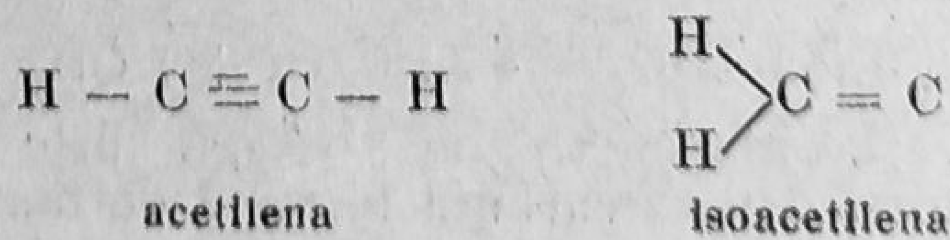


$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 622\text{ kcal}$$

Temperatura extrem de ridicată (cca 3000°) care se produce prin arderea acetilenei în amestec cu oxigenul curat își găsește întrebuințare la sudura autogenă și la tăierea metalelor. Aprinsă în aer acetilena arde cu o flacără albă, fumigenă (ca urmare a arderii necomplete a carbonului).

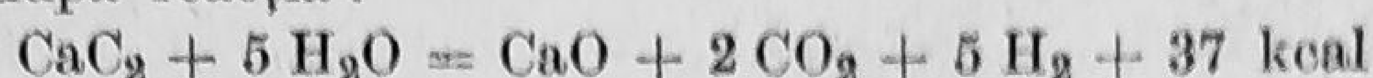
86. Formarea acetilenei din elemente se produce numai la o temperatură de peste 2000° și cu absorpție de căldură (54 kcal/mol g de C_2H_2). Fiind un compus pronunțat endotermic, acetilena se descompune cu explozie. In stare gazoasă, o astfel de descompunere nu se produce în condiții obișnuite. Prin ridicarea presiunii sau când acetilena este în stare lichidă sau solidă, acest fenomen poate să se producă chiar sub acțiunea unor cauze exterioare foarte neînsemnate (zguduire, etc,).

87. Ca și pentru acidul cianhidric, pentru acetilenă sunt caracteristice 2 forme tautomere:



Aceste forme se găsesc una față de cealaltă în echilibru dinamic. In condiții normale acest echilibru este puternic deplasat (99%) în direcția formei obișnuite, iar prin încălzire el se deplasează spre forma isomeră.

88. Carbura de calciu încălzită la roșu reacționează cu apa altfel decât în condiții obișnuite și anume după reacția:



$$CaC_2 + 5\,H_2O = CaO + 2\,CO_2 + 5\,H_2 + 37\ \text{kcal}$$

Această reacție poate servi în tehnică ca metodă pentru obținerea hidrogenului.

89. Pentru sudura autogenă și pentru tăierea metalelor se întrebuințează un bec special, care conține 3 tuburi concentrice. Acetilena intră prin tubul din mijloc, iar oxigenul prin cele dela margine, din care cauză se obține un amestec mai omogen al gazelor. Oxigenul vine din tuburile de oxigen, iar acetilena se obține din CaC_2 la locul de lucru sau din soluția ei în acetonă. La o presiune de 12 at 1 volum de acetonă disolvă 300 volume de C_2H_2, iar la presiune obișnuită numai 25. Din această cauză, prin deschiderea ventilului tubului care conține o astfel de soluție, iese imediat un curent de acetilenă.

90. Micile particule de carbon care se formează la arderea necompletă a acetilenei, devenind incandescente, produc o flacără luminoasă, ceea ce determină întrebuințarea acetilenei pentru iluminat. Intrebuințarea unor lămpi speciale alimentate cu un curent puternic de oxigen face posibilă obținerea unor flăcări luminoase și care să nu producă funingine. Particulele de carbon solide, devenite incandescente în zona interioară a flacării, ard complet după aceea în zona exterioară. Gazele care nu sunt produse prin arderea părților solide (de exemplu H_2), dau spre deosebire de acetilenă o flacără aproape neluminoasă. Deoarece la combustibilii întrebuințați în mod curent (compuși din C cu H și câte odată și cu O), particulele solide din flacără se formează numai din cauza arderii încomplete a carbonului, flacăra gazelor ori a vaporilor unui lichid este cu atât mai funinginoasă, în unele și aceleași condiții, cu cât substanța întrebuințată pentru ardere conține mai multe molecule de carbon și mai puține de oxigen și hidrogen. De exemplu alcoolul (C_2H_5OH) arde cu o flacără curată, terpentina însă ($C_{10}H_{16}$) cu o flacără foarte funinginoasă. Luminozitatea flacării depinde în afară de conținutul de particule solide și de gradul lor de calcinare, adică de temperatura ce se desvoltă prin ardere.

91. După cum reiese din cele expuse mai sus, nu este rațională întrebuințarea unor gaze ca: H_2 și CO pentru iluminat, din cauză că acestea dau o flacără foarte puțin luminoasă. Această flacără poate totuși să devină foarte luminoasă dacă se adaogă în prealabil acestor gaze un procent mare de gaze sau vapori bogați în carbon („carburare"). O astfel de carburare aduce după sine nu numai o mărire a luminozității flăcării, dar și o mărire a puterii calorice a gazelor întrebuințate.

Din cele expuse mai sus reiese: carbonul este un metaloid cu mult mai puțin caracteristic decât oxigenul, clorul și altele. In stare liberă (chiar amorf) carbonul este din punct de vedere chimic foarte inert și dintre toate elementele, în condiții normale, se combină în mod oarecum mai energic numai cu fluorul. Numai la temperaturi înalte se mărește activitatea chimică a carbonului și crește de asemenea și numărul de elemente cu care el poate să intre în reacție.

In toate combinațiile lui mai mult sau mai puțin stabile carbonul este tetravalent. Singura excepție o constitue oxidul de carbon, dar și el este foarte apt, după cum s'a arătat, pentru reacțiile de adiție în care carbonul trece din bivalent în tetravalent. In afară de CO nu se cunosc decât foarte puține combinații ale carbonului cu o altă valență decât patru (și anume 2 și 3), însă toate aceste combinații sunt în condiții normale foarte puțin stabile. Astfel valența caracteristică a carbonului rămâne *patru*.

§ 2. **Combinațiile organice.** Din punct de vedere al numărului și al diversității combinațiilor sale, carbonul lasă cu mult în urmă toate celelalte elemente luate la un loc: în timp ce compușii chimici cunoscuți, care nu conțin C,

sunt în număr de numai câteva zeci de mii, numărul combinaţiilor de carbon studiate până acum se cifrează la sute de mii. Acest fapt determină separarea chimiei carbonului într'un capitol separat, care poartă de obiceiu denumirea de *chimie organică*.

1. Actualmente ar fi mai potrivit să se numească această parte a chimiei : *chimia combinaţiilor carbonului*. Denumirea de chimie organică se păstrează din acele timpuri (cu peste 100 de ani în urmă), când s'a crezut că natura poate să fie împărţită în 2 părţi distincte : cea minerală şi cea organică (regnul animal şi cel vegetal). In concordanţă cu spiritul filosofiei idealiste metafizice graniţa dintre cele două lumi era considerată ca absolută şi de netrecut. Obţinerea pe cale artificială a unor anumite substanţe care intrau în compoziţia organismului animal sau a unor substanţe produse de acesta ca rezultat al descompunerii lor, era considerat drept ceva imposibil, deoarece pentru formarea lor era socotită absolut necesară participarea unei anumite „forţe vitale". Adepţii unei astfel de concepţii au primit denumirea de vitalişti (dela vita = viaţă).

Dominaţia principiului vitalist a făcut ca prima perioadă de desvoltare a chimiei organice să fie dedicată numai studiului diferitelor corpuri de provenienţă vegetală şi animală. Acest studiu s'a făcut cu ajutorul descompunerii produselor naturale în părţi componente mai simple (adică prin *analiză* — trecerea dela un lucru mai complicat la unul mai simplu) şi din această cauză această etapă de desvoltare a chimiei organice se poate numi analitică. Incercările de a merge pe drumul opus — pe drumul *sintezei* (adică trecerea dela simplu la complicat), nu au avut loc, deoarece conform punctului de vedere al concepţiei vitaliste, aceste încercări erau sortite dela început eşecului.

Prima lovitură pe care au primit-o empiricii adepţi ai concepţiei vitaliste a venit din partea lui Wöhler, prin descoperirea sa din anul 1828. Evaporând o soluţie apoasă de isocianat de amoniu (NH_4NCO), substanţă prin excelenţă „minerală", Wöhler a obţinut în mod cu totul neaşteptat, chiar şi pentru el, o substanţă „organică", ureea $CO(NH_2)_2$ pentru formarea căreia ar fi trebuit să intervină, după concepţia vitalistă, „o forţă vitală".

Trecerea isocianatului de amoniu în uree nu este de fapt decât una din cele mai simple regrupări în moleculă ale atomilor. Cu toate acestea, în timpul lui Wöhler, această lucrare a avut o importanţă foarte mare din punct de vedere filosofic, deoarece pentru prima oară a fost produsă o sdruncinare a teoriei vitaliste pe baza unei experienţe.

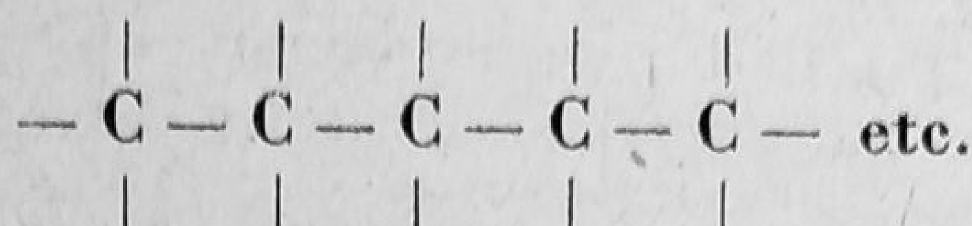
Adepţii concepţiei vitaliste au trecut însă pe o nouă poziţie, fapt care le-a fost uşurat prin aceea că ureea este un aşa zis „deşeu" al organismului animal (intră în compoziţia urinei). Numai din cauza aceasta, au afirmat vitaliştii după experienţa lui Wöhler, acest corp a putut fi obţinut pe cale artificială. Dimpotrivă, au afirmat ei mai departe, substanţele care fac parte din însuşi organismul animal (de exemplu grăsimea şi hidraţii de carbon), se formează numai prin acţiunea „forţei vitale", asupra căreia omul nu are nicio putere şi prin urmare ele nu pot fi obţinute prin mijloace artificiale.

O astfel de interpretare a experienţei lui Wöhler s'a menţinut în ştiinţă încă aproape 30 de ani. In această perioadă însă, ea a fost sdruncinată din ce în ce mai mult prin tot felul de descoperiri noi şi de treceri dela substanţele minerale la cele organice. Lovitura de graţie a primit-o vitalismul prin descoperirea lui Berthelot (în anul 1854), care a obţinut grăsimile pe cale artificială şi prin descoperirea lui Butlerov (1861), care a obţinut artificial hidraţii de carbon, adică corpuri care în niciun caz nu ar fi putut fi trecute în rândul „deşeurilor moarte" ale organismului viu. După aceste descoperiri, adepţii teoriei vitaliste au trebuit să treacă pe poziţii noi : astăzi ei nu mai susţin că nu se pot obţine pe căi artificiale diferitele substanţe componente ale organismului viu, însă continuă să susţină imposibilitatea principială de a obţine în întregime un organism viu (chiar şi cel mai simplu), pe cale artificială.

Descătuşarea de teoria vitalistă a avut o influenţă foarte mare asupra desvoltării chimiei organice. Incepând aproximativ dela a doua jumătate a secolului trecut, sub influenţa unor probleme industriale din ce în ce mai numeroase, această ştiinţă a căpătat o desvoltare grandioasă în direcţia *sintezei*, datorită cărui fapt se pot obţine astăzi cu mult mai multe şi mai felurite tipuri de combinaţii de carbon decât se formează ca rezultat al unor procese naturale. Un rol foarte important în desvoltarea sintezei organice au jucat lucrările savanţilor ruşi Butlerov, Zimin, Marcovnicov, Zaiţev, Zelinschi, Favorschi, Lebedev şi alţii.

Varietatea combinaţiilor carbonului în raport cu celelalte elemente este condiţionată de unele particularităţi ale însuşi atomului de carbon. Cea mai importantă dintre acestea este *proprietatea atomilor de carbon de a forma între ei compuşi foarte stabili.*

Datorită acestui fapt, molecula care conţine în compoziţia ei un lanţ de atomi de carbon



este, în condiţii obişnuite, pe deplin stabilă, în timp ce moleculele altor elemente cu o atare formaţie în lanţuri de atomi sunt în majoritatea cazurilor foarte instabile. De exemplu pentru oxigen, lanţul cel mai mare cunoscut compus din 2 atomi (— O— O —) intrând în compoziţia unei combinaţii chimice (apa oxigenată şi derivaţii ei), dă acesteia un caracter de instabilitate pronunţată, în timp ce pentru carbon au fost obţinute corpuri perfect stabile în a căror compoziţie intră un lanţ format din 70 de atomi de carbon.

Studiul lanţurilor de carbon cuprinse în molecule, făcut cu ajutorul razelor Röntgen, ne arată că în astfel de lanţuri atomii de carbon nu sunt aşezaţi în linie dreaptă, ci în formă de zig-zag (fig. 214). Acest lucru se datorează faptului că cele 4 valenţe ale atomului de carbon sunt îndreptate într'o anumită direcţie una faţă de cealaltă: aceste direcţii corespund liniilor care pornesc din centrul unui tetraedru regulat către vârfurile lui (vezi fig. 50).

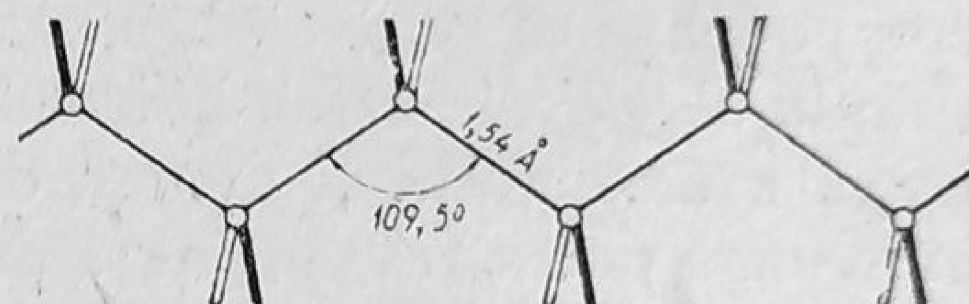


Fig. 214. — Structura lanţului de carbon.

2. După Pauling (1931) direcţia legăturilor covalente depinde de natura electronilor ce le formează. In construcţia octetului stratului periferic, drept electron de valenţă pot figura cel mult un electron - *s* şi 3 electroni - *p* ai atomului respectiv (VI, 3,4). Norul electronic format din electroni - *s* are o simetrie sferică şi de aceea valenţa - *s* nu este o valenţă cu o anumită direcţie. Dimpotrivă, norul electronic format din electroni - *p*, a căror aşezare nu admite principiul lui Pauli, tinde să se aşeze în direcţia unor linii drepte situate perpendicular una faţă de alta (adică formând un unghiu de 90° unul faţă de celălalt). Din cauza unor astfel de aşezări ale norilor electronici, valenţa - *p* se saturează înaintea valenţei - *s*.

Conform principiului de mai sus, în moleculele de tip AB_2 şi AB_3, care se caracterizează printr'o configuraţie electronică de octet, la atomul A, unghiul α dintre direcţiile valenţelor trebue să fie egal cu 90°. Faptului că acest unghiu este de obiceiu mai mare, i se datoreşte respingerea reciprocă a atomilor B.

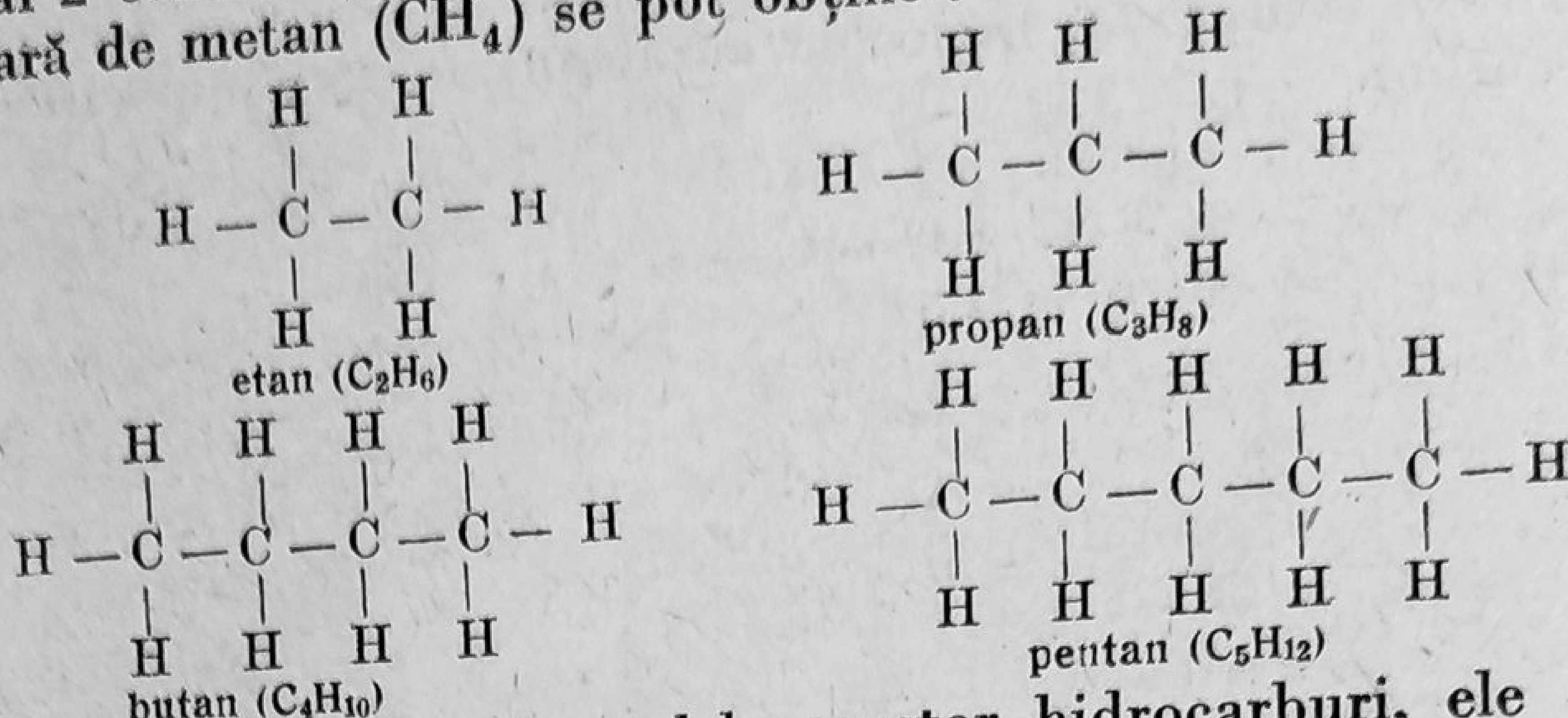
In structurile de tip AB, care iau naştere atunci când se apelează la toate cele 3 valenţe - *p*, cât şi la valenţa - *s* (ceea ce prescurtat este arătat de simbolul sp^3), intervine, după Pauling, hibridizarea lor, adică egalizarea lor. Valenţele egalizate care se obţin în acest mod, în număr de 4, şi care sunt absolut identice (denumite uneori valenţe *q*), se orientează reciproc sub un unghiu de 109,5°, fapt care are loc la atomul de carbon.

3. După Pauling şi Sherman (1937), stabilitatea relativă a legăturii covalente trebue să depindă, în condiţii egale, de caracterul electronilor de valenţă care îi formează, aproximativ în felul următor:

Originea legăturii	*s-s*	*s-p*	*p-p*	*s-q*	*p-q*	*q-q*
Soliditatea ei relativă	1	1,73	3	2	3,46	4

O astfel de diferenţiere din punct de vedere al solidităţii este condiţionată de gradul diferit de acoperire a norilor electronici care formează aceste legături (IV, § 2, 10).

Din cauza posibilității formării unor lanțuri stabile, combinațiile de același tip ale carbonului se numără cu zecile și sutele. De exemplu pentru oxigen se cunosc numai 2 combinații cu hidrogenul (H_2O și H_2O_2), în timp ce pentru carbon în afară de metan (CH_4) se pot obține :



După cum se vede din formulele acestor hidrocarburi, ele formează *o serie în care fiecare ultim membru se poate obține din cel precedent prin adăogarea unei grupe* CH_2. O astfel de serie de compuși se numește *omoloagă* și componenții ei se deosebesc unul față de celălalt prin primul membru cel mai simplu al seriei. Astfel, hidrocarburile arătate mai sus fac parte din seria omoloagă a metanului și poartă denumirea de *omologi ai metanului*. Fiecare serie omoloagă poate fi exprimată printr'o formulă generală. In cazul de față, această formulă este $C_n H_{2n+2}$.

Cunoscând aceasta, se poate găsi compoziția chimică a oricărui membru dintr'o serie anumită. De exemplu omologul metanului cu 7 atomi de carbon va avea formula chimică $C_7H_{7 \cdot 2+2}$ sau C_7H_{16}.

Seria omoloagă a metanului

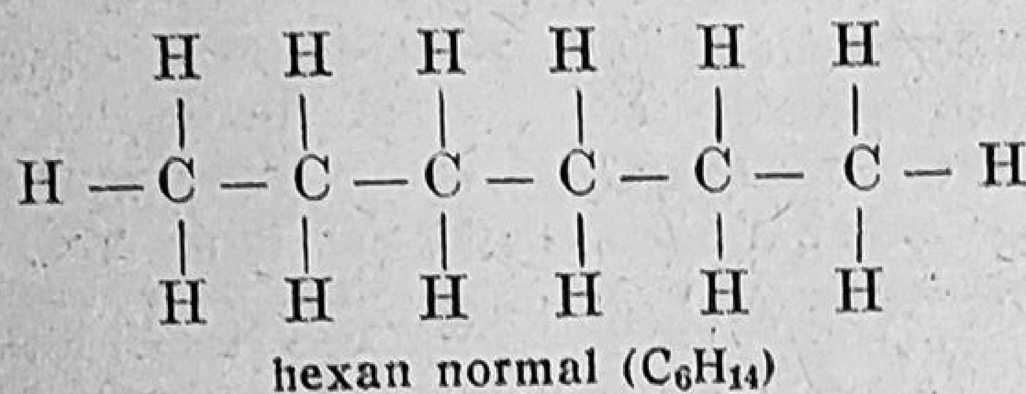
Denumirea	Formula	Punct de topire (°C)	Punct de fierbere (°C)	Densitate în stare lichidă
Metan	CH_4	— 184	— 162	0,42
Etan	C_2H_6	— 172	— 88	0,45
Propan	C_3H_8	— 188	— 42	0,54
Butan	C_4H_{10}	— 138	0	0,60
Pentan	C_5H_{12}	— 130	36	0,63
Hexan	C_6H_{14}	— 95	69	0,66
Heptan	C_7H_{16}	— 91	98	0,68
Octan	C_8H_{18}	— 57	126	0,70
Nonan	C_9H_{20}	— 54	151	0,72
Decan	$C_{10}H_{22}$	— 30	174	0,73
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	+ 10	270	0,77

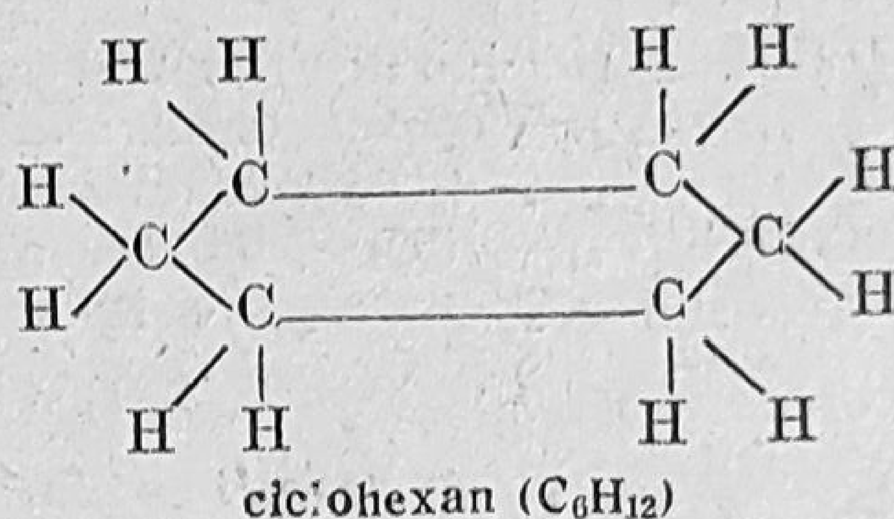
Denumirea	Formula	Punct de topire (°C)
Icozan	$C_{20}H_{42}$	36
Triacontan	$C_{30}H_{62}$	66
Tetracontan	$C_{40}H_{82}$	81
Pentacontan	$C_{50}H_{102}$	92
Hexacontan	$C_{60}H_{122}$	99
Heptacontan	$C_{70}H_{142}$	105

Din tabela de mai sus reiese că primii 4 membri ai seriei de omologi ai metanului sunt gazoşi în condiţii obişnuite, următorii (până la $C_{16}H_{34}$) lichizi, iar restul solizi. Constantele fizice variază destul de regulat de-a-lungul seriei. In ceea ce priveşte temperatura de topire şi de fierbere, aceeaşi regularitate (adică creşterea ambelor constante cu creşterea greutăţii moleculare) se păstrează de obiceiu şi pentru alte serii omoloage; referitor la greutatea specifică însă, caracterul este uneori invers (adică creşterea greutăţii moleculare care aduce după sine descreşterea greutăţii specifice).

Din punct de vedere chimic toţi membrii uneia şi aceleiaşi serii de omologi se aseamănă foarte mult între ei. Astfel pentru omologii metanului sunt caracteristice aceleaşi reacţii ca şi pentru însuşi CH_4, singura deosebire fiind modul mai mult sau mai puţin uşor în care decurg aceste reacţii. O astfel de unicitate a proprietăţilor chimice (care include desigur şi elementele de deosebire), împreună cu schimbarea regulată a constantelor fizice ale seriei de omologi, uşurează foarte mult studiul chimiei organice, deoarece ne permite, cunoscând proprietăţile unuia din membri seriei, să ne putem da seama de proprietăţile celorlalţi componenţi ai ei.

4. Lanţurile atomilor de carbon din moleculele compuşilor organici pot fi nu numai *deschise*, dar şi *închise*. Derivaţii primului tip poartă denumirea obişnuită de *compuşi în lanţ deschis*, iar derivaţii de al doilea tip, *ciclici*. Ca exemplu pot să servească formulele structurale ale următoarelor două hidrocarburi în a căror compoziţie intră câte un lanţ format din 6 atomi de carbon:


hexan normal (C_6H_{14})


ciclohexan (C_6H_{12})

Aceste corpuri au proprietăţi pronunţat diferite. De exemplu hexanul se topeşte la − 95°, fierbe la + 69°, iar ciclohexanul se topeşte la + 7° şi fierbe la + 81°.

In afară de faptul că formează lanţuri, carbonul se deosebeşte net de celelalte elemente prin faptul că legăturile lui de valenţă cu hidrogenul şi cu diferiţii metaloizi sunt destul de apropiate între ele din punct de vedere a stabilităţii. Acest fapt se poate vedea din cifrele date mai jos, pentru energia legăturilor:

Legătura	C-C	C-H	C-O	C-S	C-N	C-F	C-Cl	C-Br	C-J
Energia legăturii (kcal/atom g)	95	104	87	72	66	120	83	71	63

Faptul că energia legăturii C — H este apropiată de valoarea medie aritmetică pentru legăturile pronunţat nepolare, C — C şi H — H (104 kcal) pledează în sensul că această legătură este foarte puţin polară. Această concluzie se adevereşte în totul prin experienţă. Un atare caracter puţin polar îl prezintă majoritatea legăturilor compuşilor organici.

5. Datele care ne servesc pentru calculul stabilităţii legăturilor de valenţă a compuşilor organici, ni le dau căldurile de ardere ale acestora, aflate pe bază de experienţe.

Pentru stabilirea lor ne servesc calorimetrele (V, § 6, 10). Aprinderea însăși se produce în așa numitele „*bombe calorimetrice*", care sunt confecționate în întregime din metal (mai ales din oțel special).

O astfel de bombă este redată în fig. 215. Substanța de cercetat, din care se ia o cantitate exact cântărită, se pune în capsula *A*, după care se deschide ventilul *B*, introducându-se în bombă prin *C* oxigen (din tub), până la o presiune de 25 at. Inchizând ventilul *B*, bomba se introduce în calorimetrul cu apă și se dă drumul unui curent electric prin firele *E*. Astfel, sârma subțire *e* care se află în bombă, se aprinde și arzând aprinde corpul de experimentat, a cărui căldură de ardere se transmite apei din calorimetru, putând fi astfel măsurată. In cazul substanțelor gazoase pot fi introduse în bombă volume anumite ale gazului de experimentat (adică gazul se pompează până la o presiune anumită), după care aprinderea se produce ca și mai sus. In tehnică, calorimetrul are o întrebuințare foarte largă pentru determinarea căldurii care se produce prin arderea unei unități de greutate sau de volum a unui combustibil.

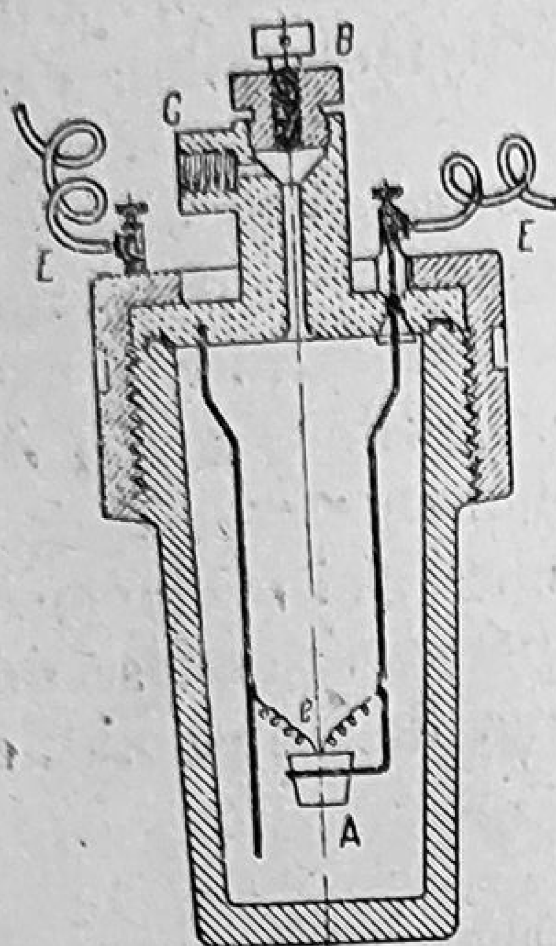
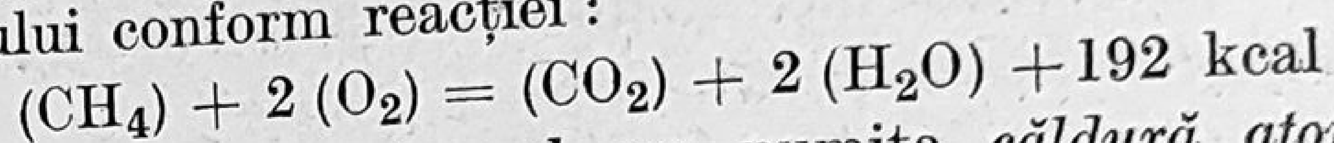


Fig. 215. — Bomba calorimetrică.

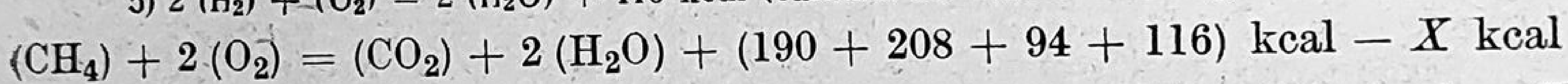
6. Cunoscând din experiență căldura de ardere a metanului conform reacției :



$$(CH_4) + 2\,(O_2) = (CO_2) + 2\,(H_2O) + 192 \text{ kcal}$$

se poate calcula pentru el așa numita *căldură atomică de formare*, adică căldura formării unui gram-moleculă de CH_4 gazos din atomii de carbon și hidrogen în stare gazoasă (pentru compușii lor de valență obișnuită). Pentru aflarea acestor valori, descompunem procesul de ardere a metanului în faze separate :

1) $(CH_4) = (C) + 4\,(H) - X$ kcal (căldura atomică de formare inițială)
2) $(C) = (C) + 190$ kcal (căldura de sublimare a carbonului)
3) $4(H) = 2\,(H_2) + 208$ kcal (căldura disocierii hidrogenului)
4) $(C) + (O_2) = (CO_2) + 94$ kcal (căldura de ardere a carbonului)
5) $2\,(H_2) + (O_2) = 2\,(H_2O) + 116$ kcal (căldura de ardere a hidrogenului) sau în general



$$(CH_4) + 2\,(O_2) = (CO_2) + 2\,(H_2O) + (190 + 208 + 94 + 116) \text{ kcal} - X \text{ kcal}$$

Prin urmare, conform legii lui Hess $(190 + 208 + 94 + 116)$ kcal $- X$ kcal $= 192$ kcal, de unde $X = (190 + 208 + 94 + 116)$ kcal $- 192$ kcal $= 416$ kcal. Insă formarea unei molecule de metan din atomii de carbon și hidrogen este condiționată de închegarea a 4 legături C — H. De aceea, pentru fiecare legătură se socotește $416 : 4 = 104$.

Calculând tot astfel căldura atomică pentru formarea etanului (C_2H_6) și socotind că etanul conține 6 legături de C — H, căpătăm o cifră de 95 kcal, care corespunde căldurii de formare a legăturii C — C. In mod analog se fac calcule și pentru alte cazuri : mai întâi se găsește căldura atomică de formare pentru compusul respectiv, calculându-se după aceea valoarea pentru fiecare din legăturile studiate. Restul sau partea corespunzătoare ne dă căldura de formare a legăturii căutate.

Valorile astfel găsite diferă mai mult sau mai puțin ca urmare a unor calcule făcute asupra a diferiți compuși ai unuia și aceluiași tip. Rezultatele astfel obținute ne dau valori medii (astfel de valori sunt și cele arătate mai sus), care nu pot fi considerate decât drept cifre de orientare aproximativă. Variația însăși a valorilor este foarte explicabilă, deoarece stabilitatea legăturilor nu depinde numai de natura atomilor din combinație, ci și de învelișul lor, adică de compoziția chimică și de structura moleculei din care fac parte acești atomi. Cu toate acestea, influența învelișului nu este prea mare și din cauza aceasta, valoarea medie obținută astfel ne dă o imagine destul de valabilă asupra caracterului legăturii respective din punct de vedere al stabilității ei (deoarece travaliul exploziei este egal cu energia de formare).

Din cele expuse mai sus putem trage o concluzie foarte importantă pentru caracterul mersului reacțiilor organice. Deoarece polaritatea mică a legăturilor nu influențează favorabil descompunerea moleculelor în ioni, majoritatea

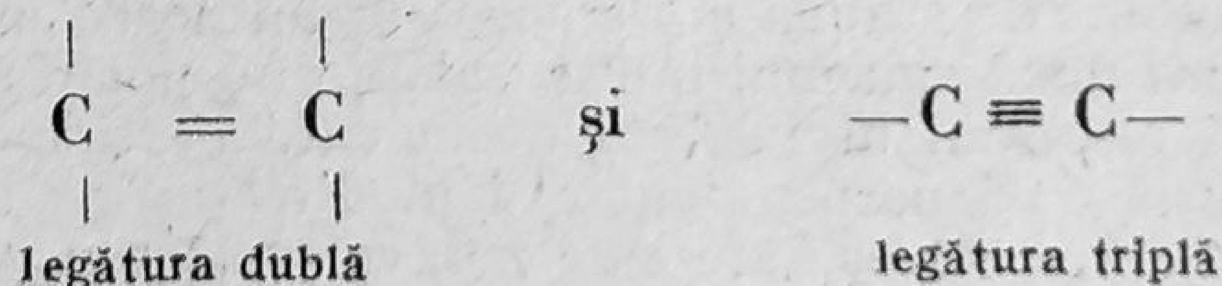
compușilor carbonului nu sunt supuși deloc în mod practic disocierii electrolitice. Reacțiile de schimb între electroliți au însă loc aproape în mod instantaneu și aceasta numai din cauză că aceste reacții au loc între combinații de ioni deja formați. Dimpotrivă, reacțiile chimice între moleculele neutre sunt legate de descompunerea parțială a acestora, din care cauză ele decurg cu mult mai încet. Pe de altă parte, lipsa unor deosebiri între energiile de formare a diferitelor legături imprimă procesului un mers încet și incomplet. Din această cauză, timpul necesar terminării reacțiilor dintre diferite combinații organice nu se măsoară, în majoritatea cazurilor, în secunde sau minute, ci în ore, reacția decurgând de multe ori cu o viteză măsurabilă numai la temperaturi ridicate și de obiceiu nu până la capăt.

Polaritatea mică a diferitelor legături este factorul cel mai important care determină ca atare mica polaritate a majorității moleculelor organice. Acest fapt se traduce prin temperatura de topire și de fierbere relativ joasă pe care o au corpurile formate din astfel de molecule. In timp ce NaCl se topește la 800⁰ și fierbe la 1454⁰, aproape toate combinațiile organice se topesc și fierb sub 300⁰, iar supuse unei încălziri mai mari ele se descompun.

7. Temperatura de topire și de fierbere a majorității compușilor organici este cu mult sub 300⁰. In cazul când are loc o apropiere de această cifră, acest fapt este condiționat nu atât de polaritatea mare a combinației respective, cât de mărirea forțelor de dispersiune, care acționează între molecule, fapt care este în strânsă legătură cu creșterea greutății moleculare (vezi III, § 6, 8). Influența acestui factor asupra temperaturii de topire și de fierbere se poate urmări foarte bine pe tabela de mai sus, în care sunt trecute constantele pentru seria de omologi ai metanului, serie în care polaritatea tuturor membrilor este egală cu zero. După cum reiese din tabelă, mărirea greutății moleculare are o influență asupra ambelor constante și cu mult mai mare asupra punctelor de fierbere decât asupra celui de topire.

8. Fenomenul descompunerii compușilor organici cu molecule foarte mari, la o încălzire până la o temperatură inferioară celei de topire și de fierbere, devine explicabil dacă ne gândim la următoarele : energia legăturii de valență între doi atomi dintr'o moleculă oarecare este de câteva zeci de ori mai mare decât energia forțelor Van der Waals, care acționează între doi atomi a unor molecule diferite. Dacă numărul atomilor din moleculă este mic (adică greutatea moleculară a compusului este mică), atunci travaliul necesar descompunerii moleculei este cu mult mai mic decât travaliul ruperii legăturii de valență și compusul supus la încălzire se comportă „normal", adică se topește și fierbe fără a se descompune. Concomitent cu mărirea greutății moleculare și cu mărirea forțelor lui Van der Waals, fenomen strâns legat de primul, crește și travaliul necesar pentru descompunerea moleculelor. Pentru particulele formate din câteva zeci de atomi, acest travaliu atinge valoarea travaliului ruperii legăturii de valență, iar mai departe devine și mai important. O încălzire a unor astfel de substanțe nu va fi însoțită de fenomenul de desfacere a moleculelor, ci de ruperea unor anumite legături de valență în interior, adică de fenomenul descompunerii termice a corpului inițial.

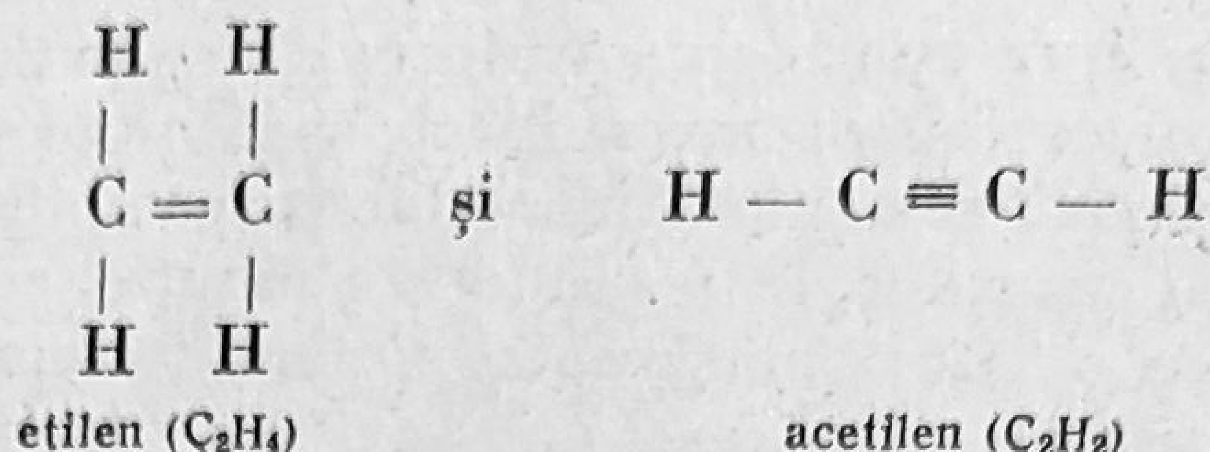
Hidrocarburile sunt cele mai simple combinații *organice*. Moleculele lor pot conține în afara legăturilor C — H și C — C și legăturile :



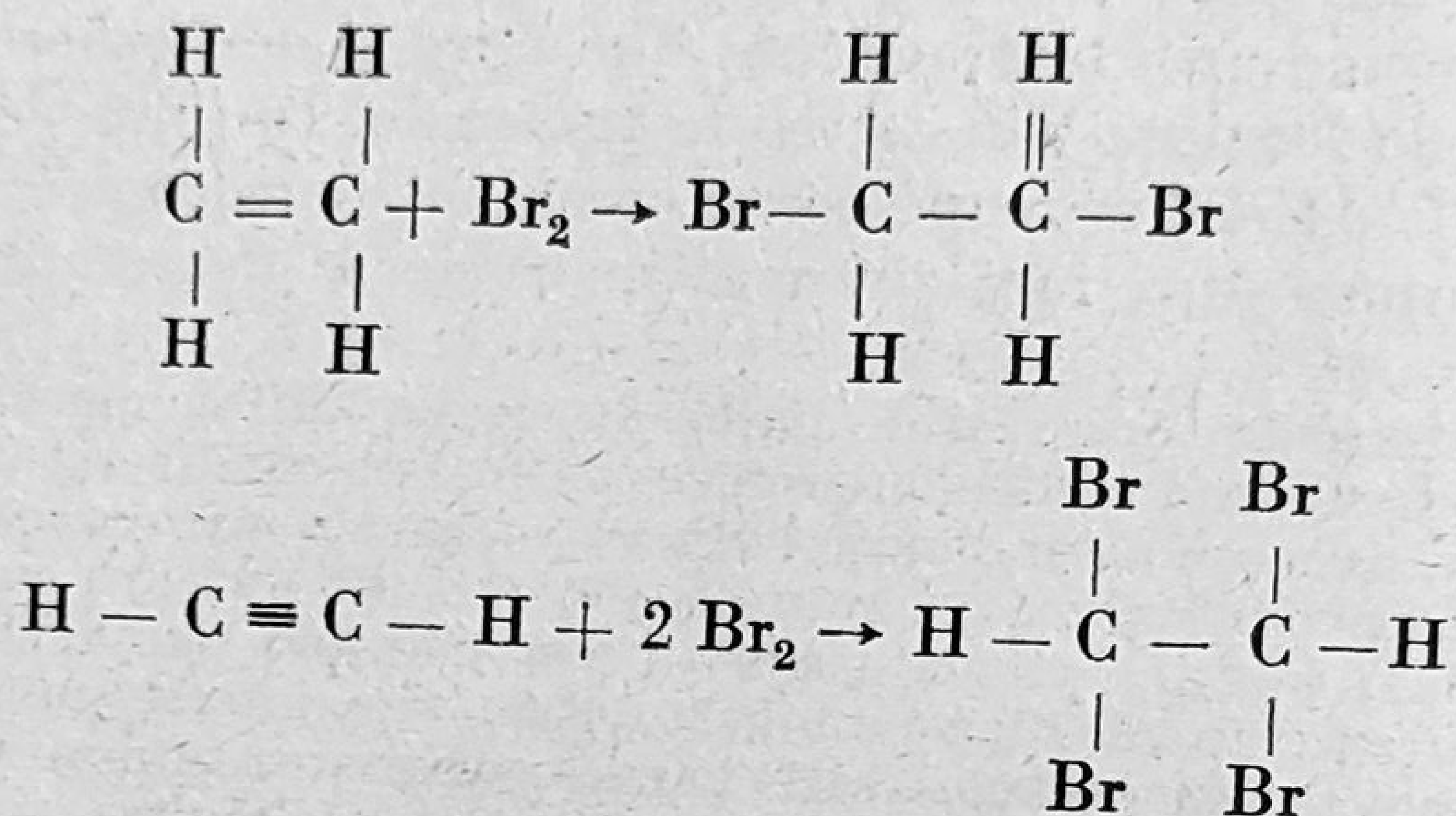
Din punct de vedere al proprietăților lor chimice, hidrocarburile care nu au legături multiple (duble sau triple) se aseamănă în general cu proprietățile

metanului. Introducerea în moleculă a unei legături duble sau triple o face propice pentru reacțiile de adiție. In cazul acesta se poate vorbi de caracterul nesaturat al substanței respective, care conține astfel de legături.

De exemplu cele mai simple hidrocarburi nesaturate



se combină ușor cu halogenii după ecuația (pentru Br) :



$$H-C\equiv C-H + 2\,Br_2 \rightarrow H-\underset{\substack{|\\ Br}}{\overset{\substack{Br\\ |}}{C}}-\underset{\substack{|\\ Br}}{\overset{\substack{Br\\ |}}{C}}-H$$

După cum reiese din aceste ecuații, reacțiile de adiție sunt în strânsă legătură cu trecerea legăturilor duble și triple dintre atomii de carbon în legături simple. Ușurința relativă a unor astfel de treceri condiționează caracterul nesaturat al acestor combinații.

9. Distanța d_{CC} dintre atomii de carbon, în cazul legăturilor simple, duble și triple, este egală cu 1,54 Å, respectiv 1,35 Å și 1,20 Å. Distanța d_{CH} variază puțin în funcție de caracterul atomului de C. Astfel, pentru metan, etan și acetilenă, d_{CH} este egal respectiv cu 1,093 Å, 1,071 Å și 1,057 Å. Molecula acetilenii este lineară, pe când în structura etilenii toți atomii din nucleu sunt așezați pe aceeași fața, unghiul atomului de C fiind $\measuredangle HCH = 120^{\circ}$.

10. Din punct de vedere al așezării *spațiale* a legăturilor de valență multiplă, stereochimia clasică se bazează pe modelul tetraedric al atomului de carbon. Din acest punct de vedere, legăturile valențelor duble sunt calitativ egale, simetria de valență a acestor legături corespunzând cu 2 tetraedre cu o muchie comună, iar pentru legături triple cu 2 tetraedre cu o față comună. De aici reiese că niciuna din legăturile valențelor duble nu se află așezată pe linia drumului celui mai scurt dintre nucleele ambilor atomi.

O altă ipoteză, destul de recentă în știință, se bazează pe faptul că legătura de valență, care leagă ambele nuclee pe drumul cel mai scurt dintre ele [adică o σ (sigma)-legătură], trebue să fie deosebit de stabilă și de aceea se formează în toate cazurile. Deoarece., după principiul lui Pauli două sau mai multe valențe nu pot fi suprapuse în spațiu, norii electronici ai celorlalți electroni ai fiecărui atom care participă la formarea legăturilor multiple, trebue să fie așezați perpendicular și în direcția legăturii, unul față de celălalt. Datorită faptului că o astfel de așezare este nefavorabilă din punctul de vedere al posibilității acoperirii reciproce a norilor, norii electronici nu au posibilitatea de a se suprapune, adică schimbul de electroni dintre cele 2 nuclee este îngreunat și legătura de valență (așa numitele legături π), care ia naștere cu participarea electronilor este relativ slabă.

După cum reiese din fig. 216, ambii atomi de carbon sunt legați, în cazul etilenei, printr'o legătură σ și una π ($\sigma\pi$ legătură), iar în cazul acetilenei printr'una σ și prin două legături π (legătură $\sigma\pi\pi$).

Valoarea energetică care convine mai bine fiecărui model de mai sus, ne ajută la aprecierea problemei care din aceste două tipuri de legături duble este mai veridică.

11. Etilena se obține prin sinteza directă a elementelor componente, trecând un curent de hidrogen prin cărbune încălzit la 1400...1800°. La temperatură și ma inaltă, ea pierde o moleculă de hidrogen și obținem astfel acetilena. In mod practic, etilena se obține prin deshidratarea alcoolului etilic (VIII, § 3, 5). Etilena este un gaz incolor, care se lichefiază la —104° și se solidifică la —169°.

Etilena are o importanță mare pentru tehnica de războiu, deoarece servește ca materie primă pentru fabricarea iperitei [$(Cl-CH_2-CH_2)_2S$], care este o puternică substanță toxică de luptă. Iperita este un lichid vâscos, cu miros slab, caracteristic. In războiul mondial dintre anii 1914...1918, ea și-a găsit o largă întrebuințare ca material toxic de luptă, aparținând seriei de substanțe rezistente, adică dintre acelea care otrăvesc un anumit spațiu pentru un timp mai îndelungat. In afara faptului că este foarte otrăvitoare, iperita provoacă arsuri ale pielei și răni care se vindecă foarte greu, din care cauză luptătorul este scos din luptă, chiar când este prevăzut cu o mască de gaze.

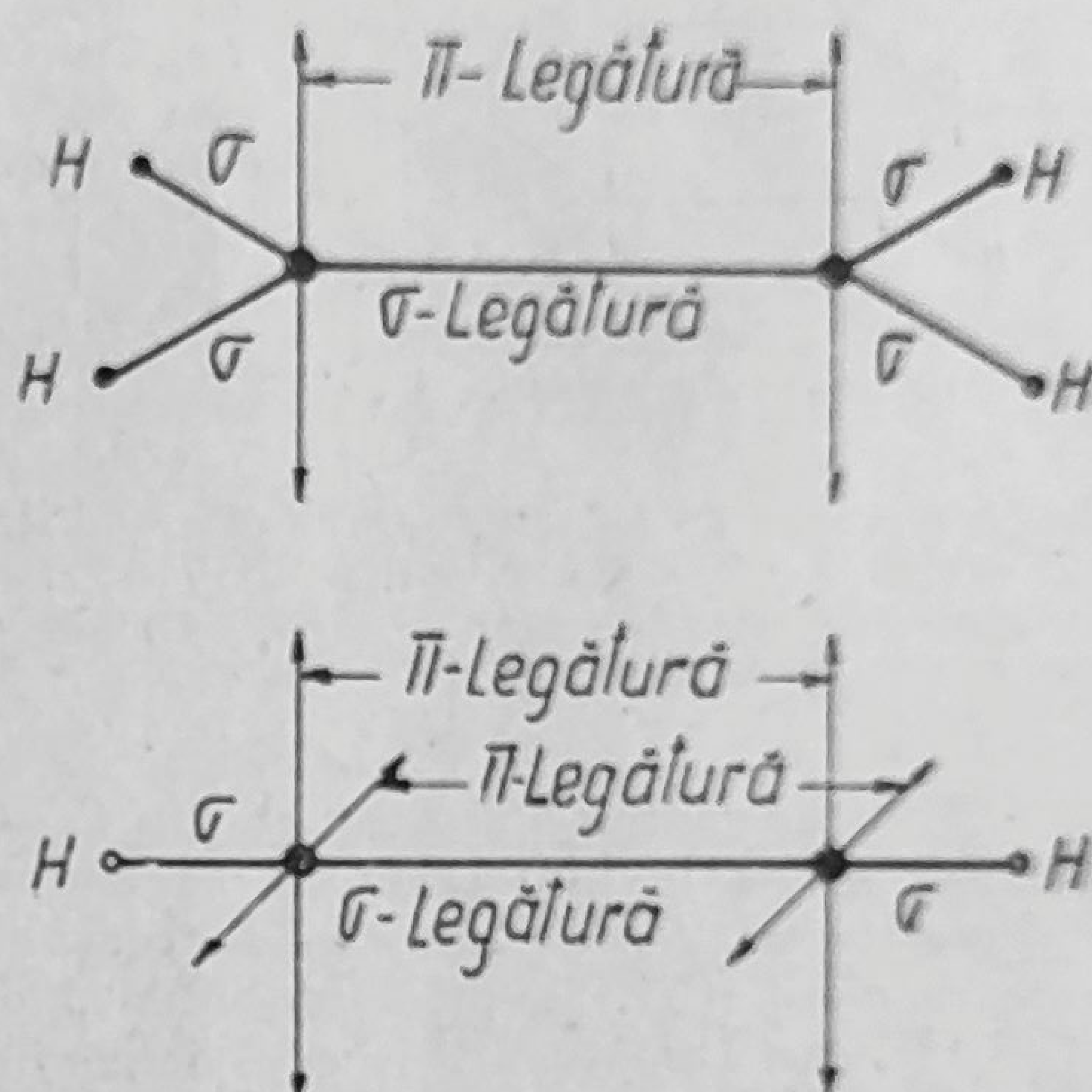


Fig. 216. — Schema legăturilor de valență la etilen și acetilenă.

In afară de alte întrebuințări, etilena folosește și în industria alimentară. După cum indică experiențele, chiar o cantitate mică de etilenă aflată în aer accelerează coacerea fructelor, ceea ce face posibil transportul fructelor atunci când sunt încă verzi (adică micșorează pierderile de transport și de înmagazinare) și coacerea lor artificială și rapidă în magazii la locurile de consum. In afară de etilenă, tot pentru același scop, se întrebuințează și acetilena, a cărei influență asupra câtorva specii de fructe (de exemplu portocale) este mai puternică.

12. Un exemplu de substanță cu multe legături multiple poate fi *cauciucul*, ale cărui molecule sunt astfel așezate:



$$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$$

13. Dacă prezența unor legături multiple între atomii de carbon este determinantă pentru ca moleculele organice să fie apte pentru reacțiile de adiție, o aglomerare a unor astfel de legături are de multe ori o influență contrarie. Un exemplu tipic de acest fel îl constitue hidrocarbura ciclică *benzenul* (C_6H_6), care nu are tendința de a alipi în condiții obișnuite halogenii, cu toate că are legături duble în molecula ei.

Structura moleculei de benzen corespunde suprafeței unui hexagon regulat, având parametrii $d_{CC}=1,39$ Å, $d_{CH}=1,08$ Å (fig. 217). In afară de cele 3 legături - σ, fiecare atom de carbon din benzen poate să formeze o legătură - π cu atomul vecin sau opus. Astfel putem avea 5 scheme diferite de împărțiri a legăturilor de valență în hexagon. Structura adevărată a moleculei de benzen din punct de vedere al rezonanței (III, § 4, 4) este caracterizată prin suprapunerea tuturor acestor 5 structuri cu greutățile relative arătate pentru fiecare din ele.

Benzenul este un lichid incolor, aproape insolubil în apă, cu greutatea specifică 0,88, cu temperatură de topire + 5° și temperatură de fierbere 80°. Acest corp are o importanță extraordinar de mare pentru chimia organică, deoarece servește ca punct de

plecare pentru seria întreagă de diferiţi derivaţi, întrebuinţaţi ca substanţe explozive, coloranţi, preparate farmaceutice, etc.

Benzenul industrial (benzolul) se obţine ca unul din produsele secundare provenite din cocsificarea cărbunelui de piatră. O metodă interesantă pentru sinteza lui constă în polimerizarea acetilenei la 500°, reacţie care decurge repede conform ecuaţiei :



$$3\,C_2H_2 = C_6H_6 + 148 \text{ kcal.}$$

14. Prezenţa unei legături duble în molecula hidrocarburii nu influenţează cu mult proprietăţile legăturii C — H. Dimpotrivă, legătura triplă determină polarizarea pozitivă puternică a hidrogenului vecin cu ea. Din această cauză, hidrogenul acetilenei se poate înlocui uşor cu unele metale, în particular Ag şi Cu. Reacţia formării carburilor acestor metale merge uşor într'o

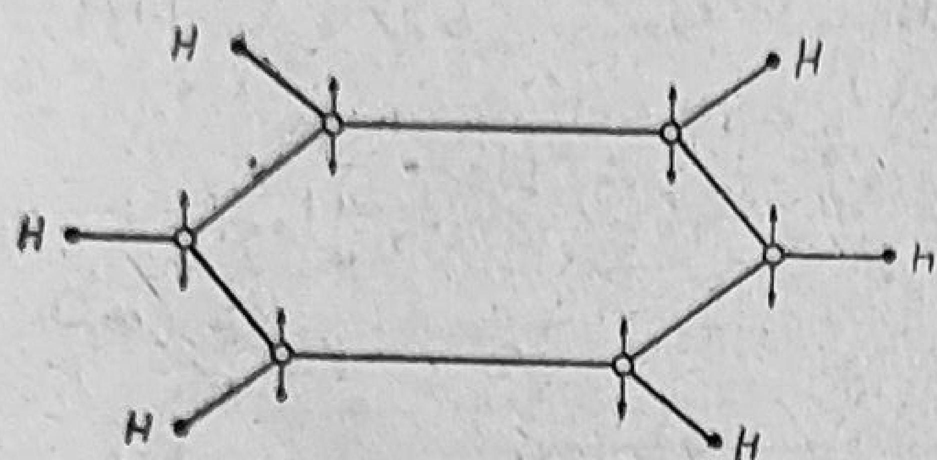
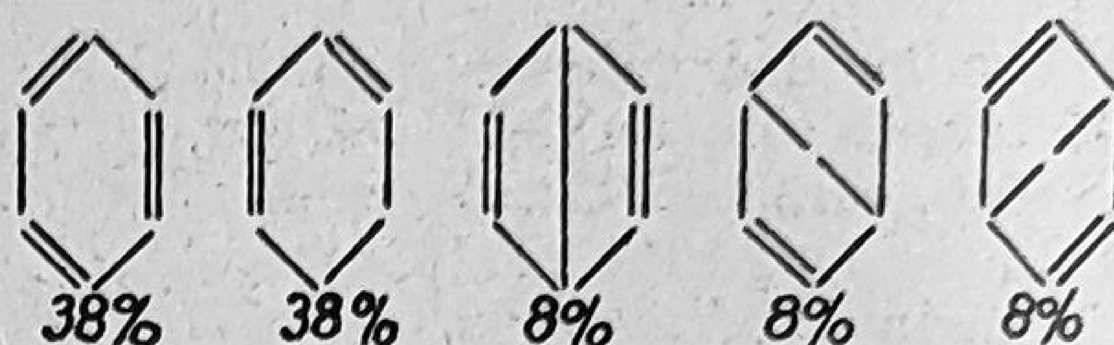


Fig. 217. — Schema structurii moleculei de benzen.

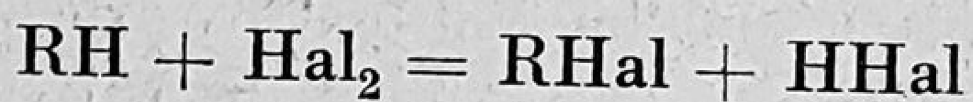


soluţie de săruri de Ag sau de Cu în exces de NH_4OH, conform ecuaţiei :

$$H - C \equiv C - H + 2\,AgNO_3 + 2\,NH_4OH \rightarrow Ag - C \equiv C - Ag + 2\,NH_4NO_3 + 2\,H_2O$$

Compuşii obţinuţi (Ag_2C_2 şi Cu_2C_2) sunt greu solubili în apă şi foarte nestabili. Prin încălzire sau lovire se descompun cu explozie.

Prin înlocuirea hidrogenului din C — H cu un halogen (sau prin combinarea acestuia la hidrocarburile nesaturate) se obţin *derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor*. Astfel, înlocuind hidrogenul din metan prin clor, se obţine clorura de metil (CH_3Cl), prin înlocuirea hidrogenului din etan, clorura de etil (C_2H_5Cl), etc. După cum se vede, denumirea acestor corpuri se trage dela radicalul hidrocarburii (*alchili*) care intră în compoziţia lor. In cazul de faţă, aceşti radicali sunt : *metil* CH_3 şi *etil* C_2H_5. Insemnând cu R radicalul hidrocarburii, ajungem la următoarea ecuaţie generală dintre hidrocarburile saturate şi halogeni :

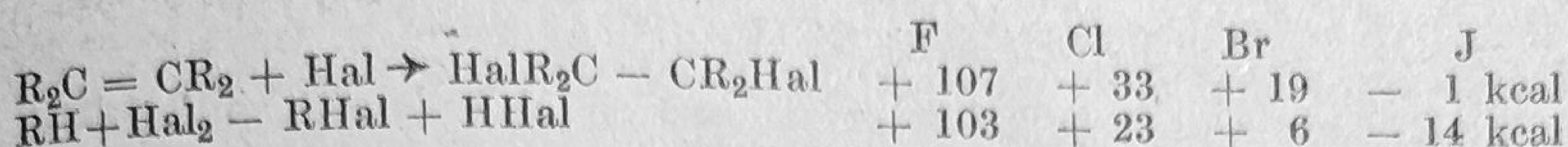


$$RH + Hal_2 = RHal + HHal$$

Ca şi majoritatea derivaţilor hidrocarburilor saturate, compuşii halogenaţi ai acestora sunt lichide incolore. In apă sunt aproape insolubili. Stabilitatea legăturii dintre carbon şi halogen se micşorează în sensul F — Cl — — Br — J, de aceea uşurinţa de a intra în reacţii chimice se măreşte în acelaşi sens. Reacţia cea mai caracteristică pentru aceşti compuşi, este aceea a înlocuirii halogenului prin alţi radicali (NH_2, OH, CN şi altele), din care cauză ei sunt întrebuinţaţi (mai ales compuşii bromului şi iodului) în diferite sinteze organice.

15. Dintre derivaţii halogenaţi cei mai simpli şi care au o mai mare importanţă practică, se numără *cloroformul* ($CHCl_3$) şi *iodoformul* (CHJ_3). Primul se întrebuinţează ca narcotic în chirurgie, secundul ca antiseptic. Cloroformul este un lichid incolor, cu greutatea specifică 1,5 (temperatura de fierbere + 61°, temperatura de topire — 63°), cu un miros puternic şi gust dulceag. In apă este aproape insolubil, hidrolizând (până la H_2CO_3 şi HCl) foarte încet. Cristalele galbene ale iodoformului (temperatura de topire 119°, temperatura de fierbere 219°) au un miros pătrunzător caracteristic.

16. Atât adiția halogenului la dubla legătură, cât și înlocuirea prin halogen a hidrogenului hidrocarburii decurg în mod foarte diferit din punct de vedere al energiei reacției :



	F	Cl	Br	J
$R_2C = CR_2 + Hal \rightarrow HalR_2C - CR_2Hal$	+ 107	+ 33	+ 19	− 1 kcal
$RH + Hal_2 - RHal + HHal$	+ 103	+ 23	+ 6	− 14 kcal

După cum se vede, în cazul iodului, reacțiile sunt chiar endotermice.

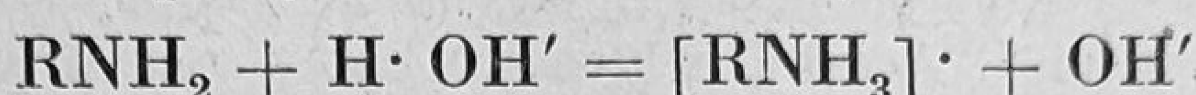
Derivații halogenați dau cu amoniac (în soluție alcoolică) *amine* (RNH_2) :



$$RHal + NH_3 = RNH_2 + HHal$$

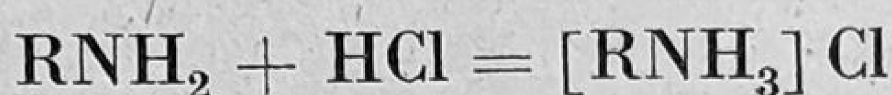
adică derivați organici ai amoniacului, care se caracterizează prin prezența *grupei amino* (NH_2) în moleculă. Primii membri ai seriei omoloage a aminelor se disolvă ușor în apă ; pe măsură ce crește radicalul R, cu atât solubilitatea scade. O astfel de micșorare a solubilității în apă nu este caracteristică numai pentru seria aminelor, ci și pentru toate celelalte tipuri de compuși organici.

Soluțiile apoase ale aminelor dau reacții pronunțat bazice, ca rezultat al formării de compuși complecși conform excuației :



$$RNH_2 + H\cdot OH' = [RNH_3]^{\cdot} + OH'$$

Aminele intră în combinație directă cu acizii (ca și însuși NH_3) formând săruri conform ecuației :



$$RNH_2 + HCl = [RNH_3]\, Cl$$

Astfel introducerea în compusul organic al unei grupe amino imprimă acestuia un caracter *bazic*.

17. Produsele de înlocuire cu un radical alchilic a unui singur atom de hidrogen din amoniac poartă denumirea de *amine primare* (RNH_2). Prin înlocuiri succesive pot lua naștere *amine secundare* (R_2NH) și *terțiare* (NR_3). Proprietățile aminelor secundare și terțiare se aseamănă în genere cu cele ale aminelor primare, după cum se și vede, de exemplu, mai jos, când sunt redate constantele de disociere (pentru tipurile principale) ale câtorva dintre reprezentanții cei mai simpli ai acestei clase de compuși chimici :

Amina . . .	NH_3	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
K	$2\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-5}$

18. Reprezentantul cel mai important al clasei aminelor este *anilina* ($C_6H_5NH_2$), care poate fi considerată drept un produs de substituire a unui atom de H din benzen printr'o grupă NH_2. Anilina este un lichid incolor (în aer se întunecă cu încetul), cu un miros caracteristic ; ea fierbe la + 184°. Are slabe proprietăți bazice ($K = 4 \cdot 10^{-10}$). Acest corp servește ca punct de plecare pentru sinteza unui mare număr de coloranți organici.

19. Dintre alte amine primare merită să fie amintită *etilendiamina* ($NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$). Aceasta este un lichid incolor, ușor solubil în apă (temperatura de topire + 9°, temperatura de fierbere 117°), având proprietăți bazice foarte pronunțate ($K_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$). Pentru molecula etilendiaminei este foarte caracteristic faptul că ea intră în sfera interioară a compușilor complecși.

20. Dacă înlocuim o grupă CH din benzen cu un atom trivalent de azot, obținem molecula de *piridină* (C_5H_5N). Ca și benzenul, piridina aparține grupului produselor secundare ale cocsificării. Ea este un lichid incolor, cu un miros caracteristic puternic, care fierbe la 115°. Din punct de vedere al proprietăților chimice, piridina se aseamănă foarte mult cu benzenul. Prezența unei grupe de amină îi imprimă unele caractere care o deosebesc de benzen. Astfel, cu apa ea se amestecă în orice proporție, capătă în soluție proprietăți bazice slabe ($K = 4 \cdot 10^{-9}$) și intră cu ușurință în sfera interioară a compușilor complecși.

Apa reacționează cu derivații halogenați ai hidrocarburilor (cel mai ușor cu derivații iodului), hidrolizându-i în parte conform ecuației:



$$RJ + HOH \rightleftarrows ROH + HJ$$

Adăogarea unei baze poate mări viteza reacției și deplasa echilibrul ei spre dreapta (pe seama legării ionilor de hidrogen din HJ). Ca rezultat se formează *alcoolii* (ROH), care pot fi considerați ca produse de substituire a unuia din atomii de hidrogen ai apei cu un radical alchilic.

Introducerea unei grupe hidroxilice imprimă moleculei organice un caracter *amfoter*. Din această cauză atât disocierea bazică, cât și cea acidă este și mai slabă la alcool decât la apă, și de aceea alcoolii și soluțiile lor în apă nu conduc curentul electric. Caracterul amfoter al alcoolilor reiese pe de o parte din reversibilitatea reacțiilor de formare (unde alcoolul joacă rolul de bază), iar pe de altă parte din reacția cu sodiul metalic (unde alcoolul joacă rol de acid). Această ultimă reacție decurge conform ecuației:



$$2\ ROH + 2\ Na = 2\ RONa + H_2 \uparrow$$

21. In ceea ce privește caracterul amfoter al alcoolilor, funcția lor alcoolică este mai puternică decât cea bazică. Acest lucru reiese chiar numai din faptul că soluția de NH_3 în alcoolul metilic conduce cu mult mai bine curentul electric decât soluția de CH_3COOH. Constanta de disociere ionică acidă $[RO^-][H^+]$ pentru CH_3OH a fost găsită egală cu $1 \cdot 10^{-17}$, iar pentru $C_2H_5OH = 1 \cdot 10^{-19}$.

22. Cu toate că majoritatea sărurilor sunt practic insolubile în alcooli, altele se disolvă în aceștia chiar mai bine decât în apă, după cum se vede din exemplele de mai jos (în milimoli la 1 mol de solvent și în condiții obișnuite):

	LiCl	LiJ	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4NO_3	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$	$BaCl_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
H_2O	350	225	130	140	430	120	150	30	7	30
CH_3OH . . .	320	820	20	40	70	85	370	3	0,6	1,3
C_2H_5OH . .	265	860	5	15	15	107	175	0,1	0,01	0,05

Cifrele de mai sus ne arată că solubilitatea depinde atât de cationul cât și de anionul sării, schimbându-se câteodată foarte curios. Interesant de remarcat este faptul că și conductibilitatea electrică a soluției de sare într'un amestec de cantități egale de CH_3OH și apă este mai mare decât în fiecare dintre acești solvenți luați în parte (Zelinschi și Crapivin 1896).

23. Primul membru al seriei omoloage a alcoolilor saturați, este *alcoolul metilic* (CH_3OH), denumit și alcool de lemn din cauza că este unul din produsele ce se obține la distilarea uscată a lemnului. Alcoolul metilic este un lichid incolor, care se amestecă în orice proporție cu apa (temperatura de solidificare — 98°, temperatura de fierbere + 65°). In tehnică el se întrebuințează foarte mult în industria coloranților organici, a preparatelor farmaceutice și ca solvent, etc. Asupra organismului uman alcoolul metilic are o influență otrăvitoare puternică.

24. Cel mai important reprezentant, din punct de vedere practic, al clasei alcoolilor este *alcoolul etilic* (C_2H_5OH), numit și spirt. El se obține prin fermentarea obișnuită a diferitelor produse naturale cu conținut de amidon (cartoful, făina, etc.). Temperatura de fierbere a alcoolului etilic este + 78°, iar cea de solidificare — 117°. Cu apa el se amestecă în orice proporție.

In afară de băuturile alcoolice, cantități imense de alcool etilic sunt întrebuințate în industriile chimice, farmaceutice, de coloranți, lacuri, etc. Acest alcool servește și ca materie primă pentru obținerea unui fel de cauciuc sintetic. In unele țări (de exemplu Franța), el este întrebuințat drept combustibil pentru motoare cu ardere internă.

25. Foarte important pentru tehnică ca reprezentant al acestei clase este și *glicerina* $C_2H_5(OH)_3$, care conține în moleculă 3 grupe hidroxil. Glicerina este un lichid vâscos, incolor, cu temperatură de fierbere 290° și care se amestecă cu apa în orice proporție. Ea servește ca materie primă pentru obținerea explozivilor (nitroglicerina, dinamita) și, afară

de aceasta, mai are întrebuințări în industria alimentară, farmaceutică, în ramura cosmetică și altele.

26. O întrebuințare importantă ca desinfectant o are *fenolul* (C_6H_5OH), care se prezintă sub formă de masă cristalină, incoloră (la aer colorându-se treptat în roșu), ușor solubilă în apă (temperatura de topire + 41°), având un miros caracteristic. Spre deosebire de majoritatea celorlalți alcooli, fenolul în soluție are un caracter acid pronunțat. De aceea el este denumit în mod uzual „acid carbolic".

Dacă alcooli pot fi considerați ca produși ai substituirii unui singur atom de hidrogen din apă printr'un radical alchilic, atunci produșii unei astfel de substituiri ai ambilor atomi de hidrogen se vor numi *eteri* (ROR). Reacția acestor compuşi cu apa duce la echilibrul :

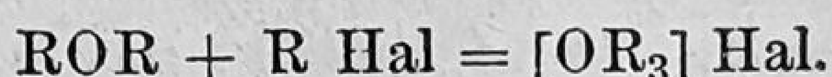


$$ROR + HOH \rightleftarrows 2ROH$$

care totuși se stabileşte cu o oarecare viteză numai la temperaturi ridicate. Dacă întrebuințăm într'o astfel de reacție substanțe care leagă apa (P_2O_5 și altele), atunci în astfel de condiții se poate obține practic o completă deplasare a echilibrului spre stânga şi astfel să se formeze un eter pornind dela alcool.

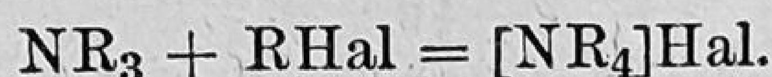
Eterii sunt compuși destul de inerți din punct de vedere chimic, de exemplu sodiul metalic nu reacționează cu ei la temperaturi obișnuite. Eterii sunt mai volatili (adică au punctul de fierbere mai mic) decât alcoolii din care iau naştere, solubilitatea lor în apă fiind şi ea cu mult mai mică.

27. Cea mai interesantă reacție a eterilor este aceea cu compușii alchilici halogenați (sau cu acizi halogenați). In această reacție iau naștere compușii complecși *oxonici* conform ecuației :



$$ROR + R\ Hal = [OR_3]\ Hal.$$

Oxigenul joacă aici același rol ca și azotul în reacția asemănătoare a derivaților alchilici halogenați cu aminele terțiare :



$$NR_3 + RHal = [NR_4]Hal.$$

Ceea ce diferă este numai cifra de coordinație caracteristică a celor 2 corpuri care formează compușii complecși : 4 pentru azot și 3 pentru oxigen. Compușii complecși obținuți pot fi considerați drept produse de înlocuire a hidrogenului din ionul amoniului $[NH_4]^+$ și oxoniului $[OH_3]^+$ printr'un radical alchil. Ca și ionii din care se formează, stabilitatea derivaților de amoniu este cu mult mai mare decât a derivaților oxonici.

28. Cel mai des se întâlnește în practică *eterul etilic* ($C_2H_5OC_2H_5$), care se obține prin acțiunea acidului sulfuric (mijloc de deshidratare) asupra alcoolului etilic la o temperatură ridicată. In legătură cu modul acesta de obținere a eterului, acesta din urmă poartă de multe ori denumirea greșită de „eter sulfuric". Eterul etilic (mai precis dietilic), este un lichid incolor, volatil, cu greutatea specifică 0,73, temperatură de fierbere + 35° și cea de solidificare — 116°. Prin inspirarea vaporilor de eter se produce o stare de beție și apoi narcoza. In apă, acest eter se disolvă ușor (6...7 părți la 100 în condiții obișnuite).

In afară de întrebuințarea sa în medicină, eterul etilic este folosit ca un bun disolvant în industria chimică pentru multe substanțe organice. O întrebuințare largă în tehnică nu poate avea însă, mai ales din cauza inflamabilității mari a vaporilor săi.

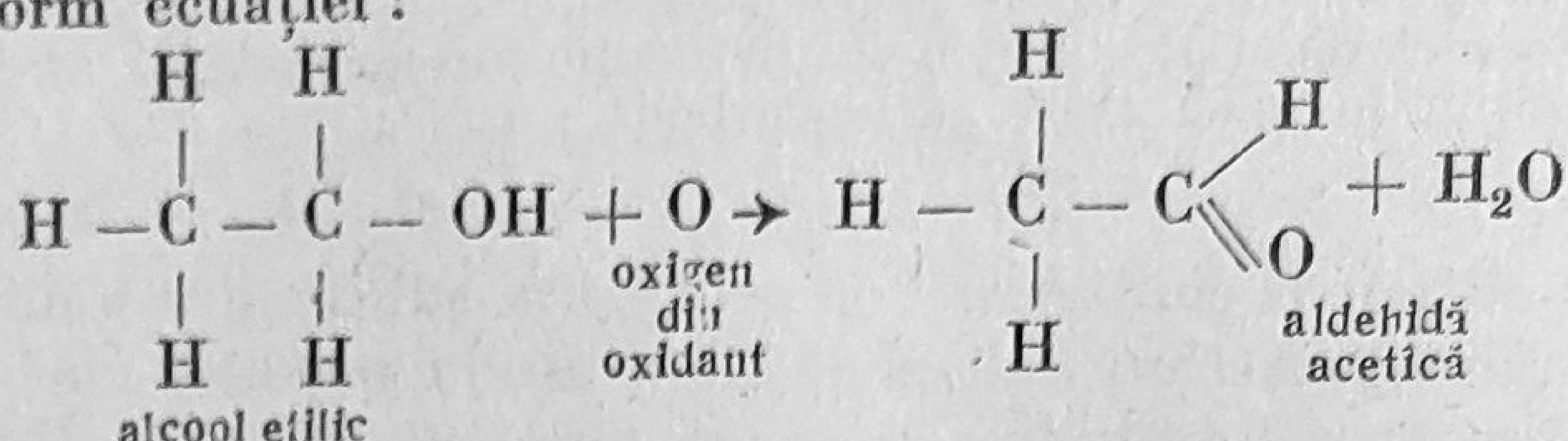
29. Un eter ciclic foarte interesant este *dioxanul*



$$O \left\langle \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \right\rangle O$$

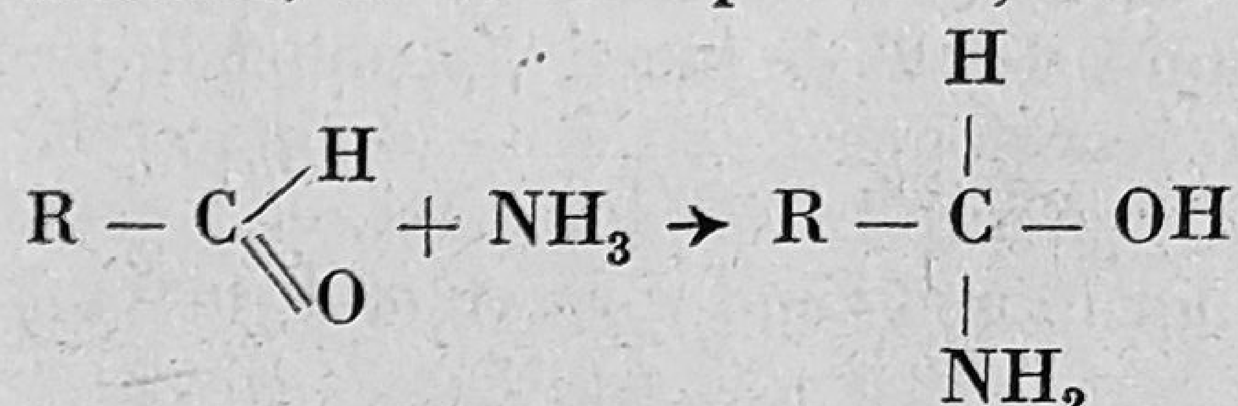
lichid incolor, care fierbe la 102°. El are o constantă dielectrică foarte mică ($\varepsilon = 2$) și se amestecă în orice proporție cu apa. Acest fapt permite pregătirea unor amestecuri care să aibă constante dielectrice diferite între limitele 2 și 80, ceea ce este foarte important pentru unele cercetări științifice.

Prezența în molecula alcoolului a unei grupe hidroxil (OH) determină slăbirea stabilității legăturii vecine C — H. Din această cauză alcoolii se oxidează cu mult mai ușor decât hidrocarburile corespunzătoare. Oxidarea lor decurge conform ecuației:



Produsele de oxidare ale alcoolilor, care se caracterizează prin prezența în moleculă a radicalului — CHO poartă denumirea de *aldehidă* (formula generală RCHO).

Legătura dublă dintre carbon și oxigen (C = O) prezentă la aldehide se transformă ușor într'una simplă (C — O), eliberându-se câte o valență la carbon și oxigen. Pe acest fapt se bazează *reacțiile de adiție* cu diferite substanțe caracteristice pentru aldehide, ca de exemplu reacția conform ecuației:



In același timp oxigenul, legat de carbon printr'o legătură dublă, activează puternic legătura vecină C — H, al cărei hidrogen este înlocuit ușor de grupa OH. Deoarece o astfel de substituire este legată de introducerea în moleculă a unui atom de oxigen, aceasta se rezumă la oxidarea aldehidei. Prin aceasta se explică faptul că aldehidele sunt reducătoare destul de puternice: multe din ele se oxidează treptat chiar de către oxigenul din aer.

30. Cel mai răspândit în practică este primul membru al seriei omoloage a aldehidelor, *formaldehida* (HCHO), gaz incolor (temperatura de fierbere — 21°, temperatură de lichefiere — 92°), cu un miros caracteristic foarte pronunțat. Soluția în apă a formaldehidei (de obiceiu 40%), se întrebuințează sub denumirea de *formol* ca desinfectant și în lupta cu dăunătorii agriculturii (la tratarea semințelor). In cantități cu mult mai mari ea se întrebuințează la sinteza diferitelor mase plastice care capătă din ce în ce o întrebuințare mai mare. In tehnică, formaldehida se obține prin trecerea unui amestec de vapori de CH_3OH și aer peste o pânză de cupru adusă la roșu.

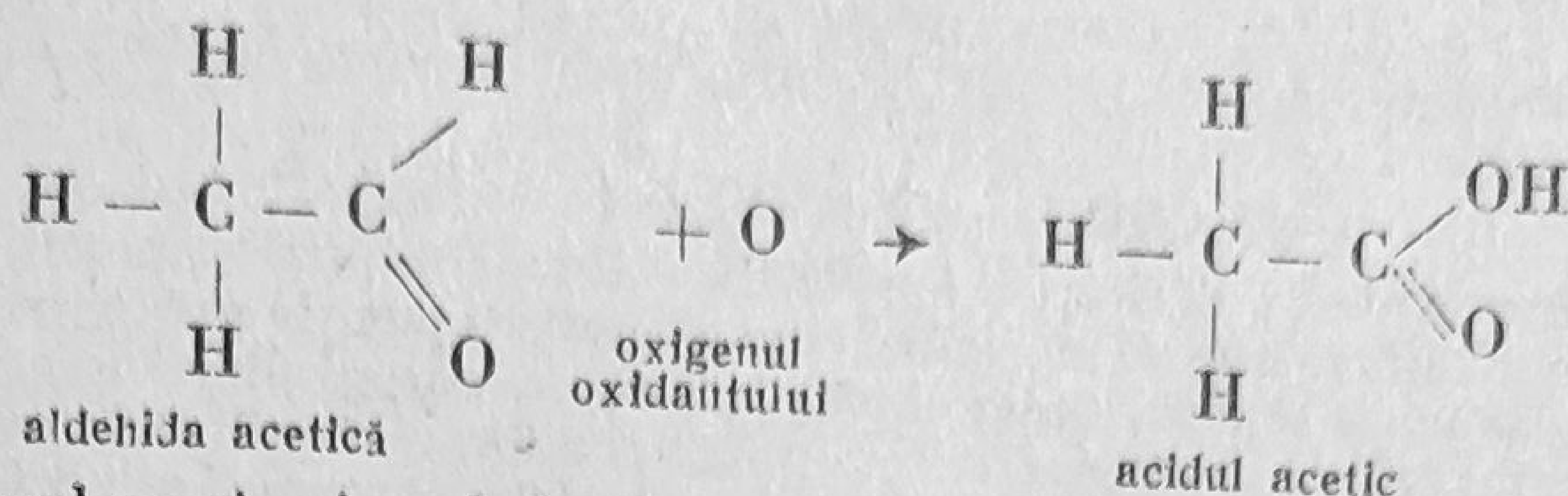
31. Foarte apropiată de aldehide este clasa compușilor organici de formulă generală RCOR și care poartă denumirea de *cetone*. Aceasta se poate vedea din următoarea schemă:



Din cauza prezenței unei *grupe carbonil* (= CO), cetonele ca și aldehidele se caracterizează prin ușurința cu care intră în reacțiile de adiție. Dimpotrivă, proprietățile reducătoare nu sunt caracteristice pentru ele.

Reprezentantul cu importanță mai mare al clasei cetonelor este *acetona* (CH_3COCH_3) care se întrebuințează mult, ca solvent pentru multe produse. Acetona este un lichid incolor, cu un miros caracteristic, fierbe la + 57° și se solidifică la — 95°. Cu apa, acetona se amestecă în orice proporții. Constanta ei dielectrică este destul de mare (ε = 22). Acetona este un bun solvent pentru unele săruri (NaJ, $Ca(NO_3)_2$, $FeCl_3$, etc.), soluțiile acestora fiind de obiceiu foarte bune conducătoare de electricitate.

Produsele oxidării aldehidelor ce se caracterizează prin prezența în moleculă a unei grupe *carboxilice* (— COOH) se numesc *acizi organici* (formula generală RCOOH). De exemplu prin oxidarea aldehidei acetice obținem acidul acetic :



Prezența în jurul unuia și aceluiași atom de carbon a legăturii C = O și C — OH influențează mult caracterul corpului respectiv. Sub influența grupei OH prima se stabilizează, și din această cauză reacțiile de adiție pentru acizi (spre deosebire de aldehide) devin necaracteristice. Pe de altă parte, sub influența legăturii C = O, oxigenul grupei hidroxilice se polarizează puternic pozitiv și într'o soluție apoasă are loc ionizarea conform ecuației :



$$RCOOH \rightleftharpoons RCOO' + H^{\cdot}$$

Cu toate că acizii organici disociază cu mult mai puternic decât alcoolii și apa, în comparație cu acizii tipici minerali (HCl, HNO_3, H_2SO_4, etc.) disocierea majorității lor este slabă. De aceea se poate afirma pentru compușii organici de tipul RCOOH că sunt de obiceiu acizi slabi. O mare parte dintre ei ca și sărurile lor se întrebuințează mult în practică.

32. Primul membru al seriei omoloage este *acidul formic* (HCOOH), lichid cu un miros foarte caracteristic (temperatura de solidificare + 8°, temperatura de fierbere + 101°), incolor și care se amestecă ușor cu apa. Spre deosebire de majoritatea acizilor organici, acesta este un acid monobazic de tărie mijlocie ($K = 2 \cdot 10^{-4}$). Prezența în molecula sa, la același atom de carbon, a legăturii C — H și C = O face ca acidul formic (ca și aldehidele) să fie un reducător puternic, fapt pe care se bazează folosirea lui în tehnică. Solubilitatea în apă a sărurilor acidului formic (denumite *formiați*), determină folosirea lor la colorarea țesăturilor. O soluție diluată de HCOOH în apă (1...1,5%), care poartă denumirea de „formol'', se întrebuințează pentru frecții contra reumatismului.

33. De cele mai dese ori se întâlnește în practică cel de al doilea membru al seriei omoloage — *acidul acetic* (CH_3COOH) — care se prezintă sub formă de substanță incoloră, cu un miros caracteristic, în stare pură topindu-se la + 17° și fierbând la 118°. Acidul acetic disociază singur foarte slab : $[CH_3COO^-][H^+] = 3 \cdot 10^{-13}$. Cu apa, acidul acetic se amestecă în orice proporții, comportându-se în soluție ca un acid slab ($K = 2 . 10^{-5}$). Majoritatea sărurilor lui (denumite *acetați*), sunt ușor solubile în apă.

Acidul acetic își găsește o largă întrebuințare în industria vopselelor și a lacurilor, a țesăturilor din fire artificiale, în industria farmaceutică, etc. Multe dintre sărurile sale se întrebuințează în largă măsură la vopsitul țesăturilor. Soluția de 80% CH_3COOH, pusă în comerț sub denumirea de *esență de oțet*, servește pentru prepararea oțetului (adică a unei soluții de CH_3COOH diluat), care se întrebuințează ca ingredient la prepararea diferitelor conserve alimentare. Acidul acetic se obține prin distilarea uscată a lemnului sau prin oxidarea alcoolului din vin cu oxigenul din aer. Această oxidare are loc sub influența anumitor bacterii (fermentarea acetică).

34. Cel mai simplu reprezentant al acizilor organici bibazici este *acidul oxalic* (HOOC — COOH), a cărui moleculă este formată din 2 grupe carboxilice legate între ele. Acidul oxalic este un corp cristalin, de coloare albă (temperatură de topire 189°), care se disolvă destul de ușor în apă (8 părți la 100 în condiții normale). Acest acid este unul dintre foarte puținii acizi organici destul de tari ($K_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5 . 10^{-5}$). Majoritatea sărurilor sale (care poartă denumirea de *oxalați*), sunt puțin solubile în apă. Ușor solubile sunt

numai sărurile cationilor obişnuiţi $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ şi $NH_4^{\cdot}$ Sub influenţa unor oxidanţi puternici ($KMnO_4$ ş. a.) acidul oxalic se oxidează uşor în CO_2 şi H_2O.

Atât acidul cât şi sărurile sale au o largă întrebuinţare la vopsitul ţesăturilor, în diferite sinteze organice şi în chimia analitică. In tehnică, acidul oxalic şi sărurile sale se obţin pornind de obiceiu dela oxalatul de sodiu ($Na_2C_2O_4$). Acesta se formează prin descompunerea formiatului de sodiu (HCOONa) prin încălzire până la 400°. In aceste condiţii reacţia decurge conform ecuaţiei :



$$2HCOONa = NaOOC - COONa + H_2\uparrow$$

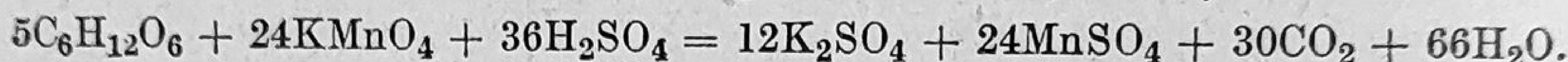
35. Din cauza slabei polarităţi a legăturilor dintre compuşii organici, este foarte greu de stabilit uneori care dintre atomii moleculei sunt polarizaţi pozitiv şi care negativ. De aceea, atunci când se stabileşte ecuaţia reacţiei de oxidare a compuşilor organici, coeficienţii se găsesc mai uşor, nu prin enumerarea directă a electronilor, ci stabilind în prealabil numărul atomilor de oxigen necesari pentru transformarea moleculei organice iniţiale în produsele reacţiei. Ştiind că fiecare atom de oxigen corespunde trecerii a doi electroni, coeficienţii ecuaţiei pot fi foarte uşor găsiţi.

Exemplul 1. La oxidarea alcoolului etilic (C_2H_5OH) până la acidul acetic (CH_3COOH) în molecula iniţială se introduce un atom de oxigen în plus şi în afară de aceasta se scot din ea 2 atomi de hidrogen, pentru a căror legare e necesară pierderea a încă unui atom de oxigen. Astfel, pentru fiecare moleculă de alcool etilic, sunt necesari 2 atomi de oxigen, ceea ce corespunde cu cedarea a patru electroni. In concordanţă cu aceasta, se găsesc şi coeficienţii ecuaţiei oxidării alcoolului din vin cu ajutorul permanganatului :



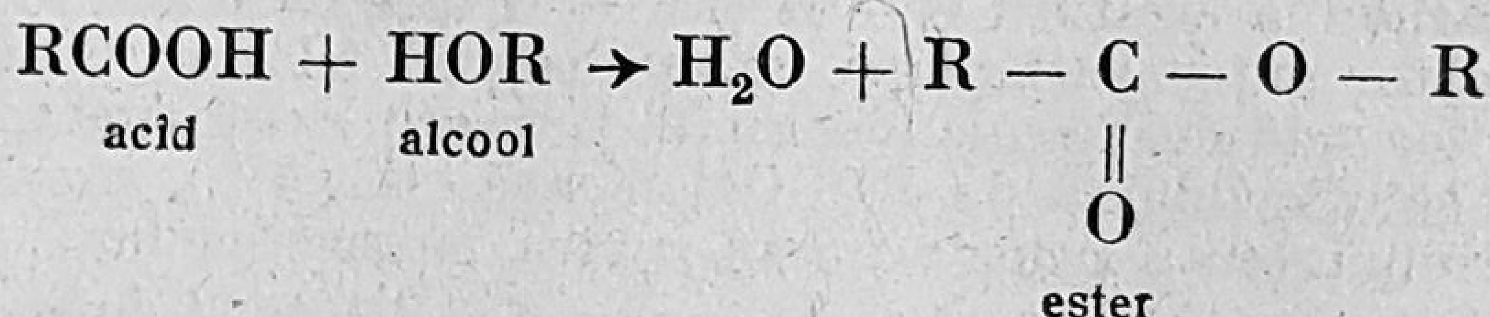
$$3C_2H_5OH + 4\,KMnO_4 = 3CH_3COOK + 4MnO_2 + KOH + 4H_2O.$$

Exemplul 2. Prin acţiunea permanganatului în mediu acid, glucoza ($C_6H_{12}O_6$) se poate descompune în întregime în CO_2 şi H_2O conform ecuaţiei $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6CO_2 + 6\,H_2O$. Socotind numărul de atomi de oxigen din glucoză şi cel din produsele oxidării ei, găsim că pentru fiecare moleculă de glucoză sunt necesari 12 atomi de oxigen. Aceasta corespunde cu cedarea a 24 de electroni şi astfel se găsesc coeficienţii ecuaţiei :



$$5C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 + 36H_2SO_4 = 12K_2SO_4 + 24MnSO_4 + 30CO_2 + 66H_2O.$$

Prin acţiunea acizilor asupra alcoolilor are loc reacţia reversibilă de *esterificare*, care decurge destul de încet şi care în mod formal este analoagă cu aceea de neutralizare :



$$\underset{\text{acid}}{RCOOH} + \underset{\text{alcool}}{HOR} \rightarrow H_2O + \underset{\text{ester}}{R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - R}$$

Esterii care se obţin astfel (formula generală RCOOR) sunt, prin urmare, corpuri care se obţin într'un mod analog cu sărurile. Ultimele se deosebesc totuşi foarte mult din punct de vedere al proprietăţilor lor de esteri, care sunt în majoritatea cazurilor incolori, lichizi volatili şi greu solubili în apă. Cauza principală a acestor diferenţieri constă în deosebirea pronunţată a polarităţii legăturii O — M (M = metal) pe de o parte şi O — R pe de altă parte.

De clasa esterilor ţine o serie întreagă de produse care se întrebuinţează în tehnică ca solvenţi organici şi ca esenţe mirositoare. De această clasă aparţin şi *grăsimile* care intră în compoziţia organismelor vii şi care servesc drept unul din produsele principale de alimentare ale omului.

36. Din punct de vedere al compoziţiei lor chimice, *grăsimile* sunt esteri ai glicerinei [$C_3H_5(OH)_3$] şi ai acizilor organici diferiţi, mai ales ai *acidului palmitic* ($C_{15}H_{31}COOH$), *stearic* ($C_{17}H_{35}COOH$) şi *oleic* ($C_{17}H_{33}COOH$). Primii 2 acizi sunt saturaţi, iar ultimul are în moleculă o dublă legătură. Conţinutul lor relativ în grăsimi determină şi proprietăţile fizice ale acestora : grăsimile solide (de exemplu seul de berbec), conţin mai mult esteri ai acidului stearic şi palmitic, cele lichide (ulei de floarea soarelui) conţin mai mulţi esteri

ai acidului oleic. In unt se găsește, în afară de acesta, și o cantitate apreciabilă de esteri de glicerină și acid *butiric* (C_3H_7COOH).

37. Reprezentantul cel mai important al esterilor acizilor anorganici este esterul azotic al glicerinei — așa numita *nitroglicerină* [$C_3H_5(ONO_2)_3$]. Aceasta este un lichid greu, uleios (temperatura de topire + 13°), foarte exploziv. O anumită substanță îmbibată cu nitroglicerină poartă denumirea de *dinamită* și se întrebuințează ca un exploziv brizant puternic. In amestec cu piroxilina, nitroglicerina formează o masă compactă, care se folosește la prepararea pulberilor fără fum.

38. Majoritatea celorlalte explozibile fac parte din clasa compușilor *nitroorganici*, care se caracterizează prin prezența în moleculă a unei *grupe nitro* (— NO_2), legate de atomul de carbon prin legătura C — N. Unul din cei mai simpli compuși de acest fel este *nitrobenzenul* ($C_6H_5NO_2$). Acesta este un lichid gălbui, aproape insolubil în apă (temperatura de fierbere 211°), cu un miros caracteristic de migdale amare.

Prezența în molecula nitrobenzenului numai a unei singure grupe nitro nu îi imprimă un caracter de exploziv. Acest caracter se observă numai când apar mai multe grupe de acest fel : derivații benzenului cu 3 și 4 grupe nitro în moleculă sunt corpuri foarte puternic explozive, denumite trotil, tetril, etc.

Din cauza reversibilității reacției de mai sus, esterul astfel obținut este supus hidrolizei prin acțiunea apei și astfel se formează iarăși acidul și alcoolul. Prin acțiunea numai a apei hidroliza esterilor (denumită și *saponificare*) decurge foarte încet, pe când în prezența acizilor și mai ales a bazelor acest proces are loc mult mai repede. Astfel, fierberea în soluție de NaOH aduce după sine saponificarea completă și rapidă a esterului conform ecuației :



$$RCOOR + NaOH = ROH + RCOONa$$

Această reacție are o importanță practică foarte mare, deoarece astfel se obțin din grăsimi naturale *săpunuri*, care sunt un amestec de săruri de sodiu (mai rar de potasiu) ale acizilor organici, intrând în compoziția grăsimii respective.

39. Săpunul obișnuit este un amestec de săruri de sodiu ale acizilor stearic și palmitic. La fabricarea săpunului lichid (săpunul pastă) se pornește dela diferite uleiuri vegetale și KOH și de aceea aici este preponderent oleatul de potasiu. In afară de aceste săruri, săpunul conține de obiceiu o serie de diferite ingrediente ca : materii colorante și esențe mirositoare. Un produs important secundar al industriei de săpun este glicerina, care după cum s'a spus și mai sus, are o întrebuințare tehnică foarte mare.

Acțiunea de spălare a săpunului este o urmare a hidrolizării lui parțiale în bază liberă și acizi grași. Baza respectivă saponifică substanțele grase ale sudorii, care reține murdăria pe mâini, rufe, etc., iar particulele coloidale ale acidului gras liber absorb această murdărie. Interesant de remarcat este faptul că în China săpunul s'a fabricat și s'a întrebuințat încă în anul 1200 înainte de era noastră.

Pe lângă grăsimi, în compoziția aproape a tuturor organismelor animale și vegetale intră și corpuri care fac parte din clasa *hidraților de carbon* și *albuminelor*. Spre deosebire de derivații organici enumerați până acum, care conțin înafara radicalului hidrocarburii o grupă caracteristică (OH, CHO, etc.) numai a unui oarecare singur tip, hidrații de carbon și albuminele sunt compuși cu *funcții multiple*.

In moleculele hidraților de carbon, pe lângă câteva grupe de OH, există de obiceiu și grupa CHO. De aceea, pentru această grupă sunt caracteristice atât proprietățile alcoolilor cât și cele ale aldehidelor. In aceste corpuri, care sunt de obiceiu substanțe alimentare foarte importante ca : *zahărul* ($C_{12}H_{22}O_{11}$) și *amidonul* [$(C_6H_{10}O_5)\,x$], cantitatea de hidrogen și de oxigen se găsește de obiceiu într'o astfel de proporție cantitativă ca și în apă (adică numărul atomilor

de hidrogen este dublu față de cel al oxigenului). De aceea compoziția marii majorității a hidraților de carbon poate fi exprimată prin formula $nC + mH_2O$ (adică o compoziție a carbonului cu apa). Formulele compuse ale hidraților de carbon sunt destul de complicate. Ca exemplu poate să ne servească formula *glucozei* (un zahăr de compoziție $C_6H_{12}O_6$ care intră în compoziția mustului de strugure și a altor multe fructe) pe care o dăm aici :

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \diagup H \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \diagdown\!\!\diagdown O \\ & & OH & & OH & & OH & & OH & & OH & & \end{array}$$

Organismul animal nu conține decât cantități relativ mici de hidrați de carbon. Dimpotrivă, la plante, ei formează masa principală a majorității țesuturilor. Ele sunt formate mai ales din celuloze, care au aceeași compoziție simplă ca și amidonul, însă probabil o greutate moleculară mai mare. Dacă amidonul (sub formă de făină, păioase, cartofi, etc.) este unul din produsele de bază pentru alimentarea omului, celuloza în schimb îi dă materiale pentru îmbrăcăminte (bumbac și altele), combustibil (lemnos) și îi satisface cerințe culturale (hârtia), fără să mai amintim o serie de alte produse care se obțin prin prelucrarea diferitelor fibre vegetale și lemnoase.

Cel mai important produs organic pentru viață și în același timp cel mai complicat dintre acestea este *albumina*. In compoziția ei, în afară de carbon (50...55%), hidrogen (6,5...7,5%), oxigen (19...24%) și azot (15...19%) intră de obicei și sulful (până la 2,5%) și câteodată unele elemente ca P, Fe, halogeni. Până astăzi ne sunt încă necunoscute greutățile moleculare și formulele compuse ale materiilor albuminoide. Studiul prosduselor descompunerii lor a arătat că rolul principal în formarea moleculelor complexe albuminoide îl joacă, probabil, compușii organici care conțin grupele NH_2 și COOH, așa denumiții *aminoacizi*. Acești compuși care se caracterizează prin prezența atât a proprietăților bazice (grupa NH_2) cât și a celor acide (grupa COOH), ei sunt în stare să se combine unul cu altul, după cum ne arată experiența, formând particule complexe care se aseamănă din punct de vedere al proprietăților lor cu moleculele celor mai simple albumine. Astfel, cu toate că până în prezent nu s'a ajuns încă la sinteza artificială a albuminelor, totuși s'au făcut în această direcție progrese importante.

40. Cel mai simplu aminoacid este *acetamina* (sau *glicocolul*), NH_2CH_2COOH. Acesta se prezintă sub formă de cristale incolore, care se topesc la 233° prin descompunere și sunt foarte ușor solubile în apă. Proprietățile acide ale glicocolului sunt foarte slabe ($K = 2 \cdot 10^{-11}$). Din cauza proprietăților lui bazice, el reacționează cu apa conform ecuației :

$$OH_2 + NH_2CH_2COOH \rightleftarrows OH' + HNH_2CH_2COOH.$$

Aceste proprietăți sunt și mai slabe decât cele acide ($K = 3 \cdot 10^{-12}$). Combinarea între ele a unei serii de molecule de glicocol prin pierderea apei, conform ecuației :

$$\text{------}H\,|\,NHCH_2CO\,|\,OH + H\,|\,NHCH_2CO\,|\,OH\text{------}$$

poate să servească ca exemplu de proces care stă la baza formării particulelor de albumină. Dintre derivații simpli ai glicocolului, cea mai interesantă este sarea albastră de cupru, care cristalizează foarte bine.

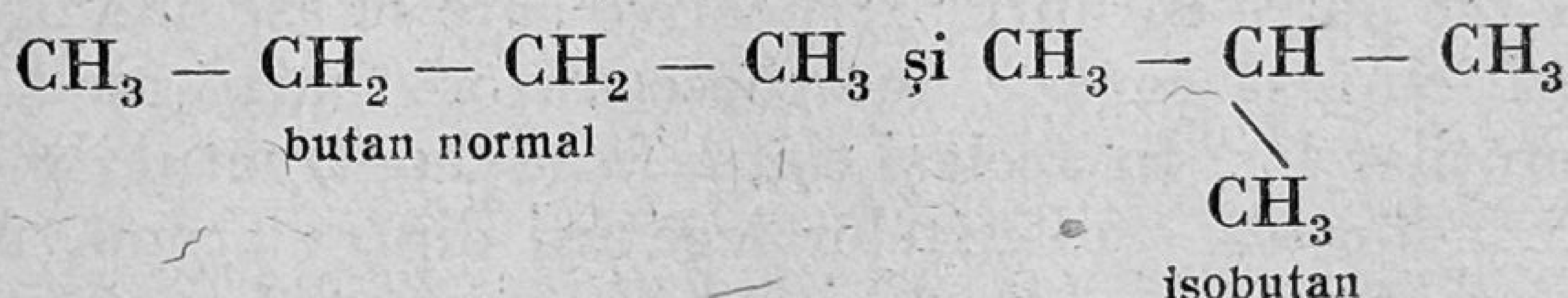
41. Organismele vegetale și mai ales cele animale, conțin în total cu mult mai multe elemente chimice diferite decât albumine luate în parte. Mai jos este reprodus, după Vernadschi, compoziția chimică medie a omului, unde elementele sunt redate în grupe și în ordinea descreșterii lor procentuale, în greutate:

I	peste	10	O(65,04), C(18,25), H(10,05)
II	,,	1	N2,65), Ca(1,4)
III	,,	0,1	P((0,8), K(0,27) Na(0,26), Cl(0,25), S(0,21)
IV	,,	0,01	Mg, Fe
V	,,	0,001	Zn, Si
VI	,,	0,0001	Al, Br, Cu, F, J, Mn
VII	,,	0,00001	As, B, Pb, Ti.

Interesant este faptul că diferitele elemente ce se caracterizează printr'un conținut general nu prea mare, sunt concentrate în majoritatea cazurilor în anumite părți ale organismului. Astfel, ficatul conține cel mai mult Cu, inima Mn, limba Sn, dinții Zn, unghiile As, etc.

După cum se vede din exemplele hidraților de carbon și a albuminelor, compușii organici pot conține nu numai câte una, ci 2 sau mai multe grupe caracteristice, fiecare dintre acestea imprimând moleculei întregi proprietățile ei (de obiceiu intervin unele schimbări și din cauza vecinătății altor grupe). Numai această împrejurare singură condiționează diversitatea extrem de mare a corpurilor organice.

Această diversitate este determinată într'un grad și mai mare de posibilitatea așezării diferite a atomilor în molecula organică. Chiar fără să amintim corpurile cu o compoziție mai mult sau mai puțin complexă, pentru una din hidrocarburile cele mai simple, butanul (C_4H_{10}), există 2 forme structurale diferite:

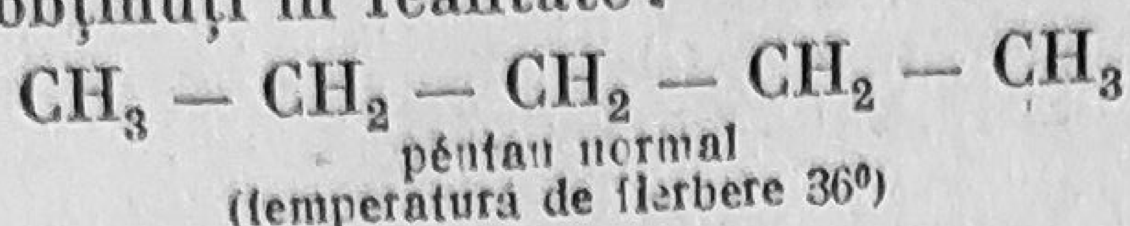


Aceste hidrocarburi, deși corespund formulei generale C_4H_{10}, se deosebesc totuși din punctul de vedere al proprietăților lor (mai ales cele fizice). Astfel, de exemplu una dintre aceste hidrocarburi (butanul normal) fierbe la 0^0, iar celălalt (isobutan) la -10^0. Astfel de compuși, care se caracterizează printr'o aceeași compoziție și o aceeași greutate moleculară, însă care diferă prin așezarea atomilor în moleculă, poartă denumirea de *isomeri*, iar fenomenul existenței compușilor isomeri se numește *isomerie*.

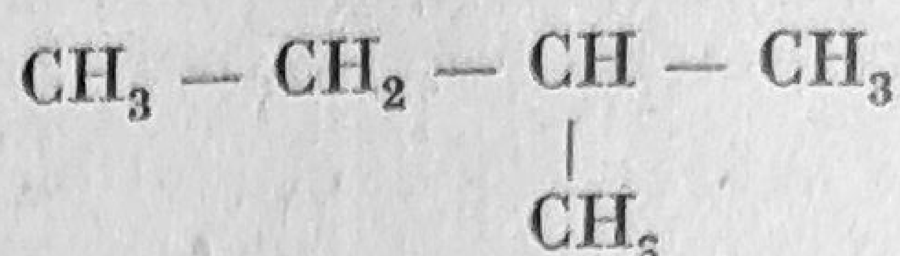
42. Necesitatea existenței isomeriei a fost stabilită de Lomonosov încă din anul 1741. Descoperirea prin experiență a fost făcută de Liebig (în anul 1823), care a arătat că formula generală pentru fulminatul de argint (AgONC), corp studiat de el, este identică cu formula generală a cianurii de argint (AgNCO), descoperită încă mai înainte de Wöhler, în timp ce proprietățile acestor corpuri diferă cu mult. Aceste rezultate au părut la început neverosimile majorității chimiștilor. Totuși, în scurt timp, au fost descoperite și alte cazuri similare, care au determinat recunoașterea unor astfel de deosebiri pentru una și aceeași unicitate. Denumirea de isomerie a fost dată fenomenului de către Berzelius (1829).

Numărul isomerilor posibili pentru un corp de o anumită compoziție se stabilește bazându-ne pe *teoria structurii* compușilor organici. Aceasta se bazează pe faptul că atomul de carbon este tetravalent, afirmându-se că pentru un corp

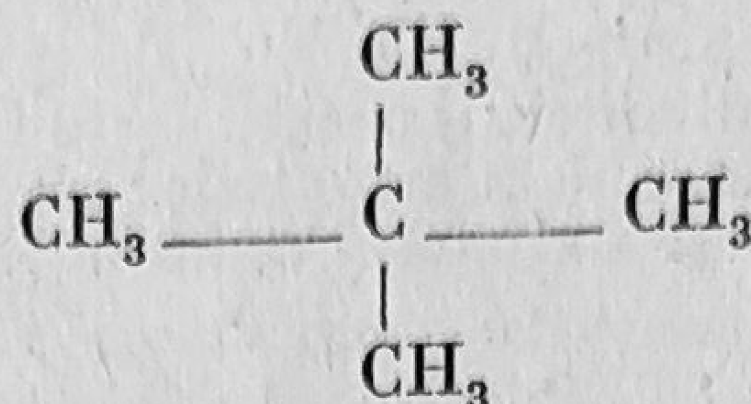
de o anumită compoziție există atâția isomeri, câte formule structurale se pot construi și care să nu fie identice între ele. Astfel, de exemplu pentru hidrocarbura C_5H_{12}, conform teoriei structurii sunt posibili 3 isomeri care au și fost obținuți în realitate:



péntan normal
(temperatura de fierbere 36°)



isopentan
(temperatura de fierbere 28°)



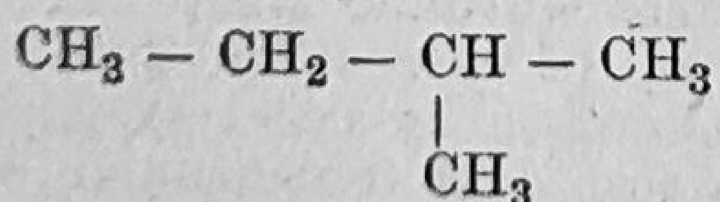
tetrametilmetan
(temperatura de fierbere 9°)

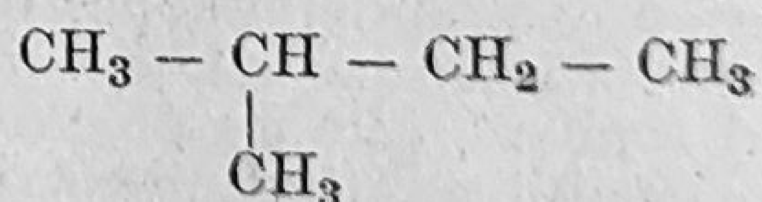
Concluziile teoriei structurii se adeveresc în totul prin experiență: în toate cele 3 cazuri, când s'a făcut proba practică, s'au putut obține într'adevăr toți cei 3 isomeri prevăzuți. Numărul isomeri or crește repede, odată cu mărirea numărului atomilor din moleculă. Astfel, de exemplu pentru hidrocarburile de compoziție $C_{10}H_{22}$ sunt posibili 75, pentru $C_{10}H_{42}$, 115, iar pentru $C_{40}H_{82}$ mai mult de 62 bilioane de isomeri.

Din cele expuse reiese importanța colosală a *formulelor structurale* pentru chimia organică. Intr'adevăr numai acestea redau imaginea precisă a corpului respectiv, în timp ce formula simplă ne dă o imagine a grupei mai mari sau mai mici din care fac parte corpurile respective care se aseamănă din punct de vedere al compoziției, însă care se deosebesc uneori foarte mult din punct de vedere a proprietăților lor. In același timp, formula structurală dând indicații asupra poziției în moleculă a diferitelor legături dintre atomi, ne dă posibilitatea de a trage concluzii importante asupra proprietăților corpului respectiv. Această formulă este deci ca o însemnare stenografică a caracteristicelor chimice ale corpului pe care le descifrează și le înțelege orice chimist experimentat.

Diversitatea cu totul neobișnuită a compușilor organici permite găsirea printre ei a unor substanțe cu proprietăți cu totul diferite. Pe de altă parte ne permite a realiza cele mai delicate treceri și variații de proprietăți. Datorită ambelor posibilități, compușii organici au o întrebuințare extrem de largă și diferită, aplicabilă în toate domeniile legate de existența omului. Compușii organici își măresc din ce în ce sfera lor de întrebuințare.

43. Formula construită pe baza teoriei structurii oglindește numai ordinea așezării legăturilor în moleculă, *dar nu așezarea în spațiu* a atomilor. De aceea, de exemplu, formulele:







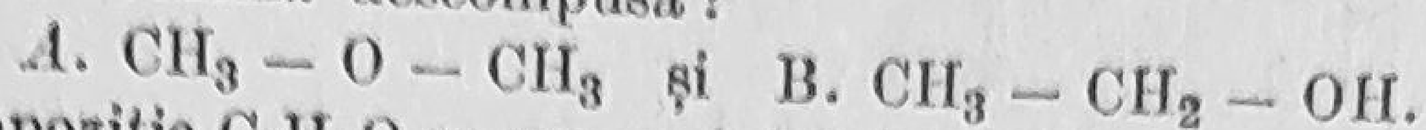






redau unul și același corp. Aceasta reiese chiar din faptul că printr'o rotație corespunzătoare a moleculei, fiecare dintre ele poate să fie suprapusă pe cealaltă.

44. In timp ce găsirea formulei generale pentru oricare dintre corpuri se bazează pe analiza lui chimică și pe stabilirea greutății lui moleculare (ceea ce în majoritatea cazurilor nu prezintă vreo dificultate), stabilirea formulei structurale necesită de cele mai multe ori o muncă îndelungată și minuțioasă. Aici trebue să ne bazăm pe metoda de obținere a compusului respectiv, pe proprietățile lui fizice și chimice, etc. Drept cel mai simplu exemplu se pot lua isomerii produsului de compoziție C_2H_6O, pentru studiul cărora ne bazăm pe cele ce urmează. Intr'adevăr, teoria structurii prevede pentru acest corp 2 isomeri posibili cu următoarea formulă descompusă:



$$A.\ CH_3 - O - CH_3 \quad \text{și} \quad B.\ CH_3 - CH_2 - OH.$$

Acești 2 corpi de compoziție C_2H_6O se cunosc într'adevăr. Unul se caracterizează prin temperatura de fierbere — 24°, celălalt are temperatura de fierbere 78°. Una dintre aceste substanțe nu reacționează cu sodiul metalic, cealaltă, intrând în combinație cu acesta, elimină hidrogen și numai un singur atom de hidrogen de fiecare moleculă de C_2H_6O. Această ultimă circumstanță este și cheia pentru rezolvarea întregii probleme: desigur că hidrogenul eliberat de sodiu trebue să fie legat în moleculă altfel decât ceilalți atomi de hidrogen. Deoarece un astfel de hidrogen se găsește numai în formula descompusă *B*, ultima trebue să fie aceea care intră în reacție cu Na și acest isomer de compoziție C_2H_6O poartă denumirea de *alcool etilic*. Dimpotrivă, celălalt isomer (*eterul dimetilic*), cu care sodiul nu reacționează, are formula descompusă *A*.

45. Deoarece particulele albuminelor au o greutate moleculară foarte mare, numărul isomerilor posibili trebue să fie de asemenea foarte mare. Astfel s'a calculat că pentru o moleculă compusă din 20 de aminoacizi diferiți, numărul isomerilor posibili se stabilește adăogând la această cifră 27 de zero și astfel căpătăm o mărime de proporții astronomice. In lumina acestor cifre, ipoteza biologică prezintă un viu interes, deoarece se străduește să facă o legătură între individualitatea fiecărui organism viu cu structura caracteristică a albuminoidelor ce-l compun.

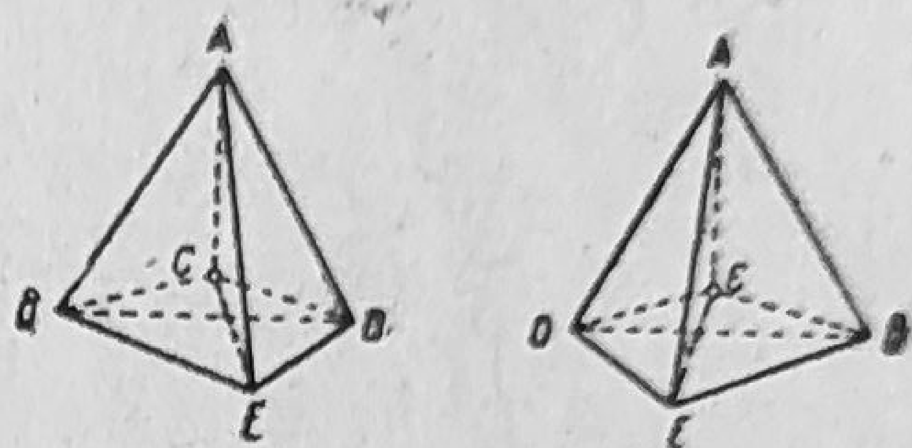


Fig. 218. — Schema stereoisometrie.

46. Neavând intenția de a face aici un tratat special cu privire la diversitatea isomeriei, de care se ocupă cursuri speciale ale chimiei organice, trebue să amintim însă că isomeria nu este condiționată numai de felul așezării legăturilor, ci câteodată chiar și de *așezarea în spațiu* a atomilor sau a radicalilor din moleculă. Cazul cel mai simplu pentru un astfel de tip de isomerie în spațiu și care poartă denumirea de *stereoisomerie*, este arătat în fig. 218. Dacă presupunem că așezarea celor 4 atomi sau radicali împrejurul unuia și aceluiași atom de C diferă, atunci unul dintre tetraedri arătați în fig. 218 este imaginea celuilalt (cum de exemplu mâna dreaptă este imaginea celei stângi) și nu pot fi suprapuși prin nicio rotație. Ambele structuri trebue deci să corespundă la două substanțe diferite care se și pot obține în practică. Stereoisomeria a fost descoperită mai întâiu de către Pasteur (1848) și explicată în mod teoretic (după cum s'a și făcut mai sus) de către Le Bel și Vant'Hoff, independent unul de altul, în anul 1874.

47. *Tautomeria* acidului cianhidric, care a fost analizată în paragraful precedent, a fost găsită de Butlerov în anul 1877, deci cu mult mai târziu decât isomeria. Spre deosebire de compușii isomeri cunoscuți, a căror cifră se ridică la zeci de mii compușii tautomeri studiați până acum, ating un număr relativ mic. Cu toate acestea trebue să presupunem că și formele isomere obișnuite sunt în definitiv forme tautomere, care trec unele în celelalte cu o viteză foarte mică. După cum repausul este un caz particular al mișcării, isomeria trebue considerată și ea ca un caz particular al tautomeriei. Deocamdată, primul fenomen este mai bine studiat decât cel de al doilea.

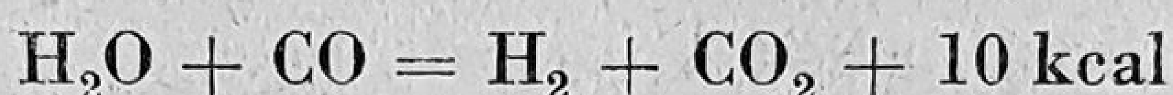
48. Până nu de mult, singurele materii prime dela care se pornea pentru obținerea compușilor organici, erau produsele naturale (din organisme animale sau vegetale sau resturile lor), adică substanțe având ele însăși o compoziție și o structură complexă. Dimpotrivă, în ultimul timp, metodele catalitice de sinteză organică, care pornesc dela cei mai simpli derivați ai carbonului, mai ales CO și CO_2, iau o desvoltare din ce în ce mai mare. Astfel, prin reacția dintre ultimii și hidrogen se pot obține substanțe foarte importante din punct de vedere practic (în tehnică, aceste metode se și întrebuințează) ca alcoolul metilic, formaldehida, acidul formic și altele. Cât de mare influență are natura cataliza-

torului asupra caracterului produselor care se formează, se poate vedea din datele de mai jos, care se referă la produșii rezultați din amestecul gazos de CO și hidrogen:

Catalizator	Temperatura(°C)	Produsul final de bază
Ni	300	CH_4
Co(+ ZnO ș. a.)	250	Amestec de hidrocarburi gazoase, lichide și solide
ZnO	350	CH_3OH
Fe(+K_2CO_3 ș. a.)	400	Amestec de alcooli superiori, aldehide, etc.
Cu	300	HCHO

49. Paralel cu metodele chimice pentru obținerea compușilor organici, se recurge în ultimul timp din ce în ce mai mult la metodele *biochimice*, care se bazează pe utilizarea tehnică a activității diferitelor microorganisme. Acestea din urmă se dovedesc a fi, în unele cazuri, cu mult mai active decât reactivii chimici. Astfel, de exemplu există anumite bacterii ce se hrănesc cu hidrocarburi, adică descompun anumite substanțe (ca de exemplu petrolul sau parafina) și asupra cărora nu au vreo acțiune nici acizii, nici bazele și nici oxidanții obișnuiți. Pe de altă parte, acțiunea microorganismelor este în majoritatea cazurilor atât de specifică, încât folosindu-ne de ele, procesul chimic se poate îndrepta în sensul dorit și se poate regla cu mult mai precis decât cu ajutorul catalizatorilor obișnuiți.

§ 3. **Ciclul carbonului.** Istoria carbonului nu este încă complet cunoscută în trecutul planetei noastre. Se presupune că la formarea scoarței pământului, elementul acesta a intrat în compoziția straturilor interioare sub formă de minerale solide de tipul carburilor și în atmosferă sub formă de CO. Scăderea temperaturii care a urmat după acest fapt a fost însoțită de o reacție între CO și vaporii de apă (a căror presiune ar fi atins 150 at) conform ecuației:



$$H_2O + CO = H_2 + CO_2 + 10 \text{ kcal}$$

Deoarece pe pământ a apărut după un anumit timp apă sub formă lichidă, întreaga sau aproape întreaga cantitate de carbon din atmosferă se găsea sub formă de bioxid de carbon.

1. O oarecare imagine despre atmosfera din timpul formării scoarței pământești se poate căpăta cu ajutorul cercetării compoziției gazelor ce există în diferite roce și care se degajă din acestea printr'o încălzire puternică. Deși compoziția acestor gaze diferă într'o oarecare măsură după natura și locul de origină a mineralelor cercetate, în genere în acestea predomină puternic vaporii de apă, bioxidul de carbon, azotul și hidrogenul. Afară de acestea, de multe ori găsim de asemenea CO, CH_4 și H_2S. In unele minerale, solidificate probabil sub influența unor presiuni deosebit de mari, conținutul gazelor cuprinse este atât de mare, încât o bucată din acest mineral explodează printr'o lovitură de ciocan. Acest fenomen se observă la cuarțul roșu din Brenchville (U.S.A.). Gazul conținut în acesta cuprinde, în afară de vaporii de apă, până la 98% CO_2, iar restul azot și urme de substanțe din cele enumerate mai sus.

Suprafața stearpă și stâncoasă a scoarței pământești aflată în curs de răcire nu a oferit condiții prielnice pentru apariția vieții organice pe ea. Aceste condiții nu au existat nici în apele oceanului, care la început erau aproape complet lipsite de săruri minerale. Trebuia o conlucrare de multe milioane de ani între diferiți factori naturali (razele solare, ploaia, vântul și altele) pentru ca de pe urma distrugerii (așa numita *vânturare*) a rocilor, suprafața pământului să se acopere cu un strat de pământ, iar apele oceanului să se îmbogățească cu săruri minerale. Un rol important în acest proces de distrugere a rocelor l-a avut bioxidul de carbon, cu ajutorul căruia metalele minereurilor au fost transformate mai întâi în săruri neutre și după aceea în săruri acide, acestea

din urmă fiind spălate de ape şi adunându-se în ocean. In această etapă a istoriei pământului, reacţiile chimice ale carbonului (sub forma de bioxid de carbon) au mers pe linia reacţiilor *anorganice* de distrugere a minereurilor primare ale scoarţei pământeşti.

2. Din cauza solubilităţii relativ mari a CO_2 în apă, cea mai mare parte a bioxidului de carbon care se găsea la suprafaţa pământului, era conţinută de apele oceanului. Atunci ca şi în decursul tuturor epocilor care au urmat, oceanul a jucat şi continuă să joace rolul de regulator puternic al compoziţiei atmosferei, deoarece absoarbe CO_2 (şi alte gaze) în acele locuri, unde conţinutul lor se măreşte şi le distribue acolo unde acest conţinut scade sub nivelul mediu. Echilibrul dinamic al repartizării gazelor între atmosferă şi ocean are un rol dintre cele mai importante în natură.

Viaţa organică a început pe pământ probabil acum 2 miliarde de ani[1]). In prezent, nu cunoaştem încă modul în care a intervenit trecerea bruscă dela materia haotică către forma mai înaltă de desvoltare a ei — cea mai simplă substanţă vieţuitoare. De sigur că acele condiţii, sub care s'a petrecut acest fenomen, s'au deosebit foarte mult de cele actuale. Astfel, temperatura suprafeţei pământului era în acele vremuri cu mult mai mare, iar atmosfera chiar dacă a conţinut oxigen liber, acesta era numai în cantităţi foarte mici, conţinutul atmosferei fiind format mai ales din azot, acid carbonic şi vapori de apă.

Materiile iniţiale din care au luat naştere substanţele vii au fost probabil mase imense de hidrocarburi care s'au format prin acţiunea apei asupra carburilor din straturile adânci ale pământului şi care au ieşit la suprafaţa ei în urma smulgerii scoarţei solide a pământului. Se presupune că acest moment a coincis cu catastrofa care a avut ca urmare formarea golului imens al oceanului Pacific. Simultan cu hidrocarburile, ca o urmare a descompunerii nitrurilor cu ajutorul apei, au putut lua naştere cantităţi apreciabile de amoniac, al cărui azot (paralel cu azotul nitraţilor) a ajutat după aceea la formarea moleculelor albuminoide.

Sâmburele vieţii a fost probabil oceanul. In el s'au format la început nucleele cele mai simple de materie vie, a căror desvoltare ulterioară a adus după sine formarea întregii diversităţi a lumii organice. Incă acum 800...900 milioane de ani, în ocean se găseau deja reprezentanţii organismelor vegetale (ierburi marine) cât şi animale (molusce, crustacee, etc.). Numai în urmă (aproximativ acum 500 milioane de ani) viaţa a trecut în parte pe uscat, unde atmosfera caldă, umedă, bogată, în CO_2 şi săracă în oxigen a influenţat desvoltarea mai ales a regnului vegetal. Deci, acum 300...400 milioane de ani, când pe uscat nu erau încă reprezentanţi ai vieţii animale, acesta era deja acoperit de o bogată vegetaţie.

Puternica desvoltare a regnului vegetal pe pământ a adus după sine o schimbare a compoziţiei chimice a atmosferei. Absorbind din ea neîntrerupt bioxidul de carbon necesar pentru formarea ţesuturilor, plantele i-au redat oxigenul. Deoarece în afară de acest fapt cantităţi importante de bioxid de

---

[1]) Datele geologice redate în acest paragraf nu trebue considerate drept cifre definitive şi absolut precise, întru cât metodele de care se foloseşte omenirea pentru stabilirea lor, duc în multe cazuri la rezultate contradictorii. Totuşi trebue presupus că, în genere ele caracterizează mai mult sau mai puţin exact etapele deosebite ale desvoltării vieţii, cel puţin din punctul de vedere al duratei lor relative una faţă de alta.

carbon se consumau cu distrugerea rocelor, conținutul acestuia în atmosferă a scăzut din ce în ce mai mult. In legătură cu aceasta, desvoltarea vegetației pe pământ a atins apogeul ei acum aproximativ 200 milioane de ani, mergând după aceea în descreștere.

3. Procesul biochimic de asimilare a acidului carbonic de către vegetație, trece după toate probabilitățile prin faza intermediară de formare a formaldehidei conform schemei



$$CO_2 + H_2O + 134 \text{ kcal} = HCHO + O_2,$$

după care formaldehida se polimerizează, dând naștere hidraților de carbon:



$$6xHCHO = (C_6H_{10}O_5)\,x + x\,H_2O.$$

Procesul pronunțat endotermic de asimilare a CO_2 se produce cu ajutorul energiei razelor solare și decurge sub influența catalitică a substanței organice complexe conținute de părțile verzi ale plantelor—clorofila. Atunci când procesul acesta decurge în condiții mai favorabile de fotosinteză, coeficientul de utilizare a energiei solare de către vegetale ajunge la 25%. In mod practic (ca urmare a adumbririi reciproce a plantelor, etc.), acesta scade în medie până la aproximativ 4%. Creșterea anuală a întregii mase vegetale de pe suprafața pământului, se cifrează la 35 miliarde tone de materie uscată.

4. O astfel de sinteză fotochimică putea să producă în epocile trecutului îndepărtat primele corpuri organice. Tot astfel s'ar putea pune problema materiei inițiale care a servit la formarea corpurilor vii, nu din hidrocarburi, ci din hidrați de carbon. Care dintre aceste ipoteze este acea justă, este încă greu de spus.

Având în vedere că după moartea plantelor resturile lor se descompun la suprafața pământului, pe când carbonul din ele se întoarce în atmosferă sub formă de CO_2, se poate presupune că ar trebui să se stabilească un anumit echilibru între carbonul din regnul vegetal și cel din atmosferă. Acest echilibru a fost însă răsturnat de mișcările geologice puternice ale scoarței pământești, care au acoperit cu straturi de roce cantități imense de mase vegetale. Fiind supuse în decursul multor milioane de ani unei descompuneri sub presiune și în absență de oxigen, aceste resturi vegetale s'au transformat în compuși din ce în ce mai b gați în carbon, dând naștere, în cele din urmă, la diferite varietăți de cărbune, care constitue o prețioasă moștenire a epocilor geologice trecute. Carbonul conținut în aceste zăcăminte nu s'a mai întors în atmosferă, ieșind astfel din circuit.

5. Materiile lemnoase (nu numai lemnul ci și ierburile, etc.), au la bază, în compoziția lor, *celuloza* $(C_6H_{10}O_5)x$ și *lignina* — materie organică de compoziție încă nestabilită, ceva mai bogată în carbon decât celuloza. In medie (în afară de apă și de săruri minerale), materiile lemnoase conțin : 49% C, 6% H, 44% O, 1% N. Prin descompunerea organismelor vegetale moarte (la fundul mlaștinilor, sub straturile rocelor), și în absență de oxigen, se degajă din ele ca produse volatile de descompunere (CO_2, CO, H_2O, CH_4), restul îmbogățindu-se din ce în ce în carbon. Aceasta influențează în aceeași măsură compoziția chimică, proprietățile fizice cât și puterea calorică a produsului de descompunere, care în funcție de acești trei factori, este numit : turbă, lignit, huilă sau antracit. Mai jos este redată tabela în care este arătată compoziția chimică și puterea calorică a masei organice ale diferitelor produse de descompunere ale materiilor lemnoase.

Produsul	Conținutul de apă % în produsul uscat la aer	Masa organică				
		Compoziția elementară %			Produse volatile %	Puterea calorică (kcal/kg)
		C	H	O+N+S		
Lemnul	60	50	6	44	85	4500
Turba	50	57	6	37	67	5400
Lignitul	25	72	5	23	53	6700
Huilă :						
„ flambată	5	80	5	15	35	8100
„ de gaz	3	83	5	12	30	8400
„ grasă	2	87	5	8	23	8700
„ slabă	1	91	4	5	10	8650
Antracit	0,5	96	2	2	5	8400

Turba este un produs relativ recent și păstrează structura acelor fibre vegetale din care s'a format. Cu toate că vârsta lignitului numără multe milioane de ani, structura materiei lemnoase inițiale se poate osberva în acest cărbune. In ceea ce privește huila mai veche, pe această structură inițială se poate recunoaște numai în anumite cazuri. In sfârșit, antracitul care s'a format din regnul vegetal în cele mai îndepărtate epoci, se prezintă sub forma de masă neagră cenușie, pe care nu se observă absolut nicio urmă a structurii vegetale. O formă de trecere între antracit și grafit este șungitul.

6. In prezent, cărbunele mineral (și turba) servesc drept combustibil principal pentru industrii. După cum reiese din diagrama din fig. 219, repartizarea după valoare a producției mondiale de minereuri utile, combustibilul, în raport cu valoarea lui, ocupă tot atâta loc cât toate celelalte minereuri utile luate împreună. La rândul său, dintre toți combustibilii, locul cel mai important îl ocupă cărbunele mineral (mai ales huila). Rezervele mondiale ale acestuia se cifrează la 8000 miliarde tone, din care o parte foarte importantă se află în U.R.S.S. Intre anii 1800 și 1900, producția anuală mondială de huilă a crescut dela 10 până la 760 milioane tone. In anul 1940, ea a crescut până la aproximativ 1,5 miliarde tone, producătorii principali fiind U.R.S.S., U.S.A., Germania și Anglia. Conform planului pentru anul 1950, producția din U.R.S.S. trebue să atingă 250 milioane tone. O mare parte din producția de cărbune a U.R.S.S. cade în sarcina Donbassului.

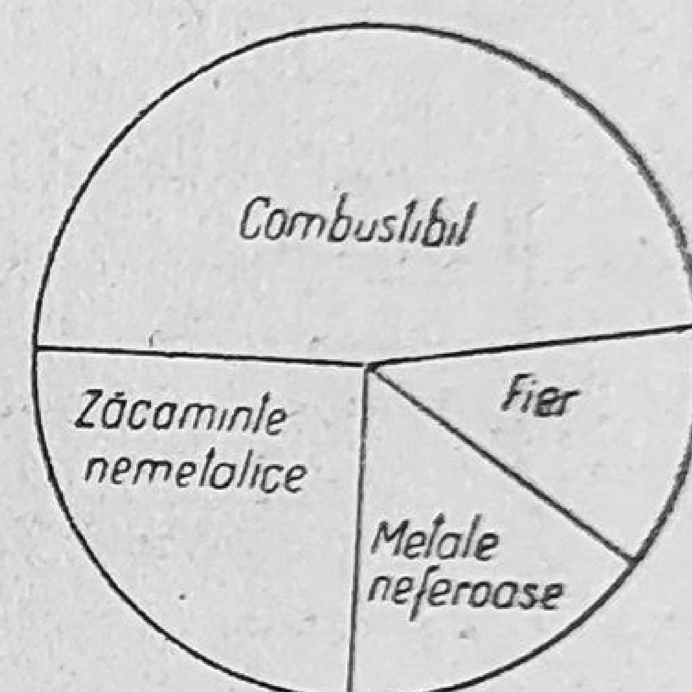


Fig. 219. — Repartiția valorii extracției mondiale a zăcămintelor utile.

7. In afară de întrebuințarea nemijlocită a huilei drept combustibil, mari cantități din acest produs sunt folosite la producerea cocsului, necesar industriei metalurgice. Acesta se obține prin încălzirea la temperaturi foarte înalte a huilei în cuptoare speciale, în absența aerului. Astfel, din cărbune se elimină diferite produse gazoase și lichide, iar în cuptoare rămâne cocsul în proporție de 60...70% din greutatea cărbunelui inițial. Din cauza îndepărtării prealabile a substanțelor volatile, cocsul arde aproape fără flacără, ceea ce îl face deosebit de apt pentru topirea metalelor din minereuri.

Produsele secundare importante ale casificării, sunt gudronul de cărbune (care servește ca materie primă pentru obținerea unor anumite substanțe organice), amoniacul și gazele de cocs. Ultimul conține (în volum), aproximativ 55% H_2, 25% CH_4, 2% alte hidrocarburi, 4...6% CO, 2% CO_2 și 10...12% N_2. Un metru cub din acest gaz produce prin ardere aproximativ 4000 calorii. Din cauza conținutului bogat în hidrogen, gazul de cocs este o materie primă foarte propice pentru obținerea tehnică a acestuia. In acest scop amestecul gazos este supus unei răciri puternice, în timpul căreia toate părțile componente în afară de H_2, se lichefiază, iar hidrogenul rămâne sub formă de gaz, în care stare se poate separa ușor.

8. Un proces similar cu cel al cocsificării este procesul obținerii gazului de iluminat din huilă. Acest proces are loc la temperaturi mai joase decât cocsificarea și de aceea gazul de iluminat conține cantități relativ mai mari de hidrocarburi decât gazul de cocs. In compoziția lui intră de obiceiu 50% H_2, 30% CH_4, 4% alte hidrocarburi, 9% CO, 2% CO_2 și 4...5% N_2. Din cauza prezenței în cantități relativ mari a oxidului de carbon, gazul de iluminat este destul de otrăvitor. Prin arderea unui metru cub din acest gaz, se desvoltă o căldură de 5500 kcalorii. Produsele secundare — gudronul din cărbune și amoniacul — se formează în industria gazului de iluminat în cantități mai mari decât în aceea a gazului de cărbune. Cocsul este și el un produs secundar al industriei gazului de iluminat.

9. Gazul de iluminat se întrebuințează pentru diferitele aparate de încălzit (mașini de gătit cu gaz, etc.) și în laboratoarele de chimie. De obiceiu, fiecare oraș mai mare își are uzina lui proprie de gaz. Schema unei astfel de uzine este arătată în fig. 220. Huila este încărcată în retortele speciale *A*, făcute din cărămizi refractare, cu o încălzire exterioară până la 1300°. Gazele și vaporii care se degajă din cărbune, intră mai întâiu în țevăria largă *B* (hidraulică), unde se adună părțile grele ale gudronului, după aceea trec printr'un refrigerent *C*, unde sunt reținute părțile lichide volatile. Gazul astfel purificat de gudron, se pompează cu ajutorul pompei *E* în basinul *D* (scrubber), unde apa care intră în el sub formă de duș, absoarbe amoniacul, după aceea trece printr'un bazin de curățire *F* (unde

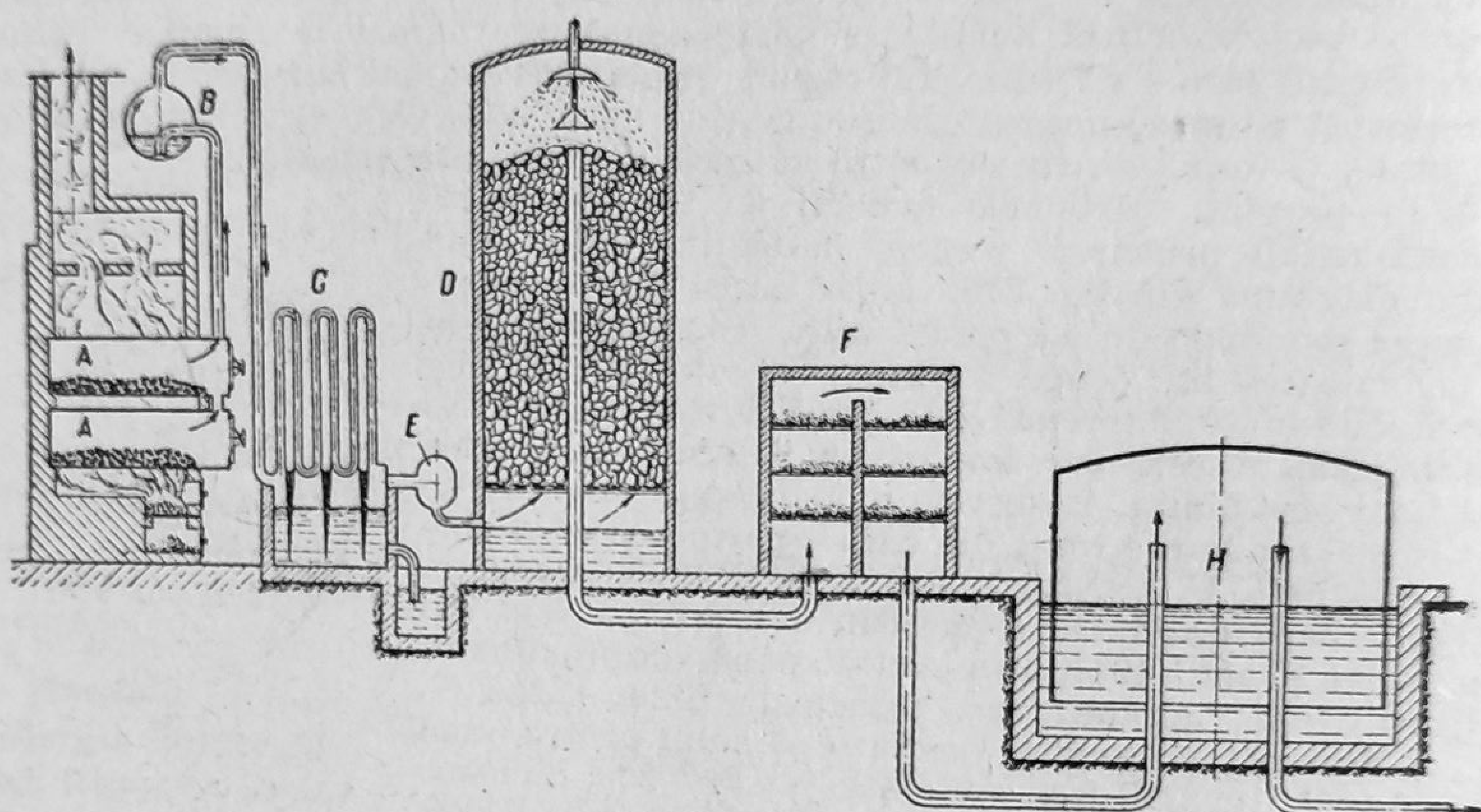


Fig. 220. — Schema uzinei de gaz.

cu ajutorul $Fe(OH)_3$ este curățit de hidrogenul sulfurat) și, în sfârșit, intră în rezervorul *H*, de unde este îndreptat spre locurile de întrebuințare. Dintr'o tonă de huilă se obțin aproximativ 300 m^3 gaz de iluminat, 50 litri gudron și 2...3 kg amoniac. Aceste cantități trebue considerate aproximative, în scop de orientare, deoarece ele depind foarte mult de caracterul cărbunelui întrebuințat, cât și de detaliile procesului tehnologic.

10. In arderea gazului de iluminat cu becurile de gaz, care se întrebuințează în laboratoarele de chimie, flacăra „neluminoasă" se compune din 3 părți conice (fig. 221). In cea interioară, formată din amestecul de aer și gaz, nu se produce nicio ardere. In partea următoare există un exces de substanță combustibilă și o lipsă de oxigen. De aceea, arderea este aici incompletă și, prin urmare, flacăra acestei zone, care conține produsele incandescente ale cărbunelui, este „reducătoare". In sfârșit, în partea conică exterioară se produce o ardere completă, din cauza excesului de oxigen din aer, din care cauză flacăra este aici „oxidantă". Temperaturile corespunzătoare diferitelor părți ale flăcării sunt redate în fig. 221. Și aici cifrele trebue considerate ca date de orientare (din cauză că depind foarte mult de compoziția gazului).

11. Deoarece producția huilei, cu toată mecanizarea extragerii ei, reprezintă un proces foart anevoios, ideea *gazeificării subterane* a cărbunelui, a cărei realizare practică a ost propusă pentru prima oară de Mendeleev (în 1888), are o importanță practică foarte mare. Ea constă în obținerea gazului combustibil (de tipul gazului de generator) prin arderea parțială a cărbunelui sub pământ, fără a-l scoate la suprafață.

Prima stațiune industrială din lume pentru gazeificarea cărbunelui, a luat ființă la Gorlovca, la 1 Decembrie 1937. Schema metodei de lucru este arătată în fig. 222. După cum se vede aici, cele 3 treceri paralele unde trebue să se producă gazeificarea masei de cărbune, se contopesc în partea inferioară într'un canal orizontal, în care se produce după aceea gazul, în urma arderii cărbunelui și a distilării lui uscate. Prin trecerea din mijloc, se introduce, cu ajutorul unui compresor, aer îmbogățit cu oxigen, iar prin cele de margine iese gazul obținut. Pe măsura arderii cărbunelui, nivelul flacării se mută spre partea superioară. Procesul gazeificării a fost început la Gorlovca, la o adâncime de 130 metri, într'un loc unde rezerva de cărbune a atins 30 000 tone. Capacitatea de producție a acestei stațiuni a atins 15 000 m³ de gaz pe oră, puterea calorică a gazului fiind egală cu 1000 calorii pe m³.

Imbogățirea treptată a atmosferii cu oxigen a creat un mediu favorabil pentru desvoltarea vieții animale pe suprafața pământului. Acum 250 milioane de ani s'au desvoltat din formele animale ale oceanului primele exemplare de

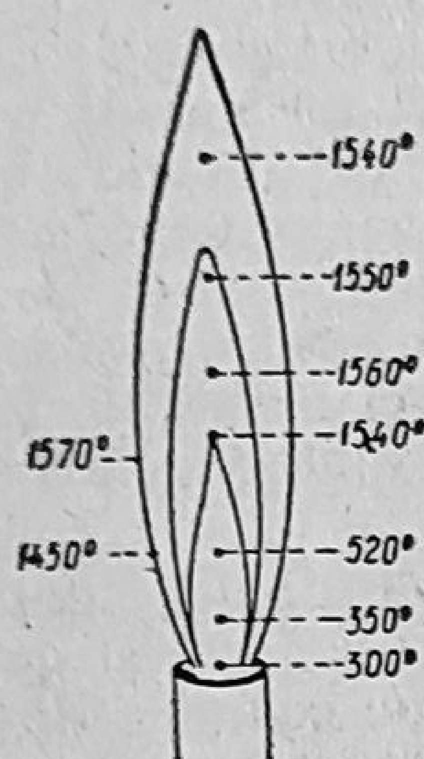


Fig. 221. — Flacăra becului de gaz.

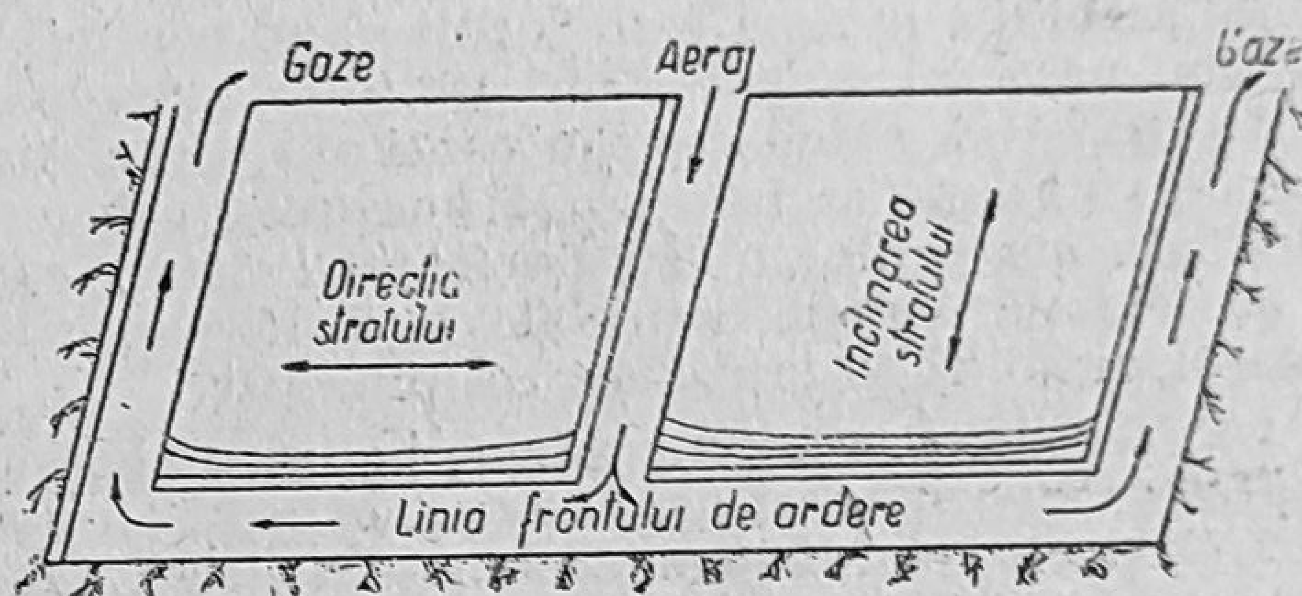
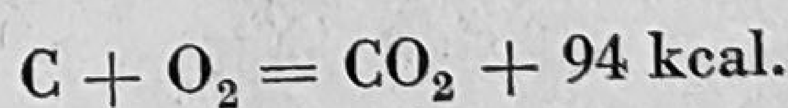


Fig. 222. — Schema gazeificării subterane a cărbunelui.

amfibii și reptile. In epoca când desvoltarea lor a atins un punct culminant, aproximativ acum 150 milioane de ani, au apărut primele exemplare de păsări și ceva mai târziu, primele exemplare ale mamiferelor de astăzi. Evoluția viețuitoarelor de pe suprafața pământului merge în sensul dispariției treptate a amfibiilor și târâtoarelor și spre înlocuirea lor cu organisme mai perfecționate : păsări și mamifere. In rândul acestora din urmă s'a desvoltat, acum cca 1 un milion de ani, strămoșul nostru îndepărtat omul maimuță.

Reacția chimică de bază care produce energia necesară organismelor animale (și vegetale) are loc în timpul procesului de respirație și decurge, în majoritatea cazurilor, conform ecuației simple :



$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ kcal.}$$

Rezultatul acestei reacții, în activitatea vitală a organismelor, constă în absorbirea continuă a oxigenului din atmosferă și în restituirea de CO_2 de către animale, producându-se și procesul invers, acela al absorpției bioxidului de carbon și al degajării de oxigen de către plante.

12. Reacția exotermică de oxidare a carbonului până la CO_2 se produce în țesuturile organismelor vii, unde carbonul este introdus sub formă de materii organice, extrase din alimente. Oxigenul necesar pentru respirație este introdus în organismul omului prin plămâni, ai cărui pereți subțiri (0,004 mm) și umezi, cu o suprafață extrem de mare (cca 90 m²), îi permit oxigenului de a pătrunde în sistemul de vase sanguine, ce înconjoară, în rețea, plămânii. Aici oxigenul formează compuși chimici nestabili cât și *hemoglobina*, o substanță organică complexă, conținută de globulele roșii ale sângelui și sub această formă, prin circulația sângelui roșu arterial, este împrăștiat prin toate țesuturile corpului. In acestea din urmă, oxigenul se desprinde de hemoglobină și oxidează substanțele organice ale alimentelor, iar bioxidul de carbon care se formează astfel, dă naștere, în parte, la compuși nestabili cu hemoglobina, în parte se disolvă pur și simplu și apoi cu ajutorul sângelui de coloare închisă din vine, el este introdus din nou în plămâni, de unde CO_2 este îndepărtat din organism.

Procesul respirației se poate reprezenta astfel (Hem = hemoglobina):

$$\text{Hem} + O_2 = \text{Hem} \cdot O_2 \text{ (plămâni : inspirație)}$$
$$\text{Hem} \, . \, O_2 + C \text{ (din alimente)} = \text{Hem} \, . \, CO_2 \text{ (țesuturi)}.$$
$$\text{Hem} \, . \, CO_2 = \text{Hem} + CO_2 \uparrow \text{(plămâni : expirație)}.$$

Astfel, hemoglobina se comportă în procesul de respirație ca un catalizator tipic.

13. Aerul inspirat conține aproximativ 21% oxigen (în volum) și 0,03% CO_2, cel expirat 16% oxigen și 4% CO_2. In 24 de ore, omul expiră cca 0,5 m³ bioxid de carbon. Pentru ca aerul din încăperile de locuit să nu conțină mai mult de 0,1% bioxid de carbon, este absolut necesară o ventilație, care să introducă cca 20 m³ de aer proaspăt de cap de om într'o oră și să îndepărteze o cantitate corespunzătoare de „aer viciat". De obiceiu o astfel de ventilație se face pe căi naturale, prin crăpături, prin porii pereților și prin „aerisire". In încăperile publice (școli, teatre, etc.), cât și în mine, în halele din fabrici și altele, se folosesc metode artificiale — ventilatoare speciale — cu ajutorul cărora se elimină aerul viciat și se introduce cel proaspăt.

14. Ventilația artificială devine indispensabilă atunci când aerul halelor din fabrici se îmbâcsește cu vapori și gaze toxice, în particular cu oxid de carbon. Acest gaz reacționează ca și oxigenul cu hemoglobina din sânge, dând naștere la un compus (Hem . CO) cu mult mai stabil. De aceea, chiar la o concentrație mică de CO în aer, o mare parte din hemoglobină este legată de acesta și prin urmare, nu mai ia parte la transportul oxigenului. Experiența ne arată că la o concentrație în aer de 0,1% CO (în volum), adică la un raport de CO față de oxigen de 1 : 200, hemoglobina este legată în cantități egale de către ambele gaze. Astfel, prin inspirare de aer otrăvit cu oxid de carbon, moartea prin înnăbușire poate să survină chiar în cazul unui exces de oxigen. Din cauza reversibilității reacției de legare a hemoglobinei prin oxigen și prin CO, o inspirare de aer proaspăt (și mai bine de oxigen curat) aduce după sine eliminarea din nou a CO prin plămâni și înlocuirea lui treptată cu oxigen, ceea ce aduce după sine însănătoșirea celui accidentat.

Nu numai regnul vegetal, ci și cel animal ne-a lăsat o moștenire prețioasă a epocilor trecutului — *țițeiul*. Cu toate că chimismul formării țițeiului nu este complet cunoscut până în prezent, totuși ceea ce rămâne de netăgăduit este că materia de bază care a servit la formarea lui a fost constituită din resturile viețuitoarelor mici din mări și oceane. Desvoltarea rapidă a plantelor (mai ales a mușchilor de apă) care s'a produs în mod analog „înfloririi" lacurilor actuale, a adus după sine o desvoltare la fel de rapidă a regnului animal. Ținând seama de viteza colosală cu care se înmulțesc, în condiții favorabile, organismele cele mai simple, nu ne miră faptul că pe fundul imenselor bazine de apă dintr'un trecut îndepărtat au putut să se adune resturile lor, ce se cifrează la zeci și sute de mii de tone. Aceste resturi descompunându-se încet în absența aerului, în apă stătută, s'au acoperit treptat cu mâl și

nisip. In decursul miilor de ani, ele s'au transformat astfel în țițeiu, carbonul lor fiind scos în felul acesta din circuit.

15. Din cele spuse mai sus reiese rolul important pe care l-au jucat resturile celor mai simple organisme la formarea țițeiului. Pentru a ne da seama de viteza extraordinară cu care acestea se înmulțesc, este deajuns să recurgem la următorul exemplu: algele verzi (diatomee) pot să dea în condiții ideale, într'o lună, $2 \cdot 10^{19}$ tone de substanță, adică o masă care este egală în greutate cu aceea a unui volum determinat de suprafața întreagă a globului pământesc, luată pe o grosime de 16 km. Cu toate că în realitate viteza de înmulțire a celor mai simple organisme este strict limitată de condițiile reale ale mediului (de conținutul gazelor în soluție, a elementelor hrănitoare, etc.), ea rămâne totuși foarte mare.

Mările și oceanele din epoca noastră în straturile lor superioare, conțin mase imense de astfel de organisme simple până la o adâncime de cca 200 m (plancton), cât și în spațiile nu prea adânci (bentos). Masa generală a acestora se ridică la cifra colosală de 10^{11} tone, ceea ce totuși nu reprezintă de cât mai puțin de $1^0/_0$ din sporul anual. Aceste vegetații nu se adună probabil în prezent sub formă de resturi ale descompunerii lor, ele sunt alimentul de bază pentru toate organismele mai desvoltate ale mărilor. Altfel era situația în epocile trecutului, când condițiile pentru desvoltarea organismelor celor mai simple erau cu mult mai favorabile, iar consumatorii planctonului și bentosei erau în număr cu mult mai mic.

Nu este exclusă nici probabilitatea că în anumite cazuri materialul care a slujit pentru formarea țițeiului să fi fost format și din resturi de organisme de animale mai desvoltate (pești, etc.), care au pierit în cantități mari din diverse cauze. Astfel s'a dovedit, pe cale experimentală, că prin încălzirea grăsimii animale în absența aerului și sub presiune mare, iau naștere produse, care prin proprietățile lor sunt foarte apropiate de țițeiul obișnuit. Există iarăși o ipoteză, potrivit căreia substanțele principale pentru formarea țițeiului nu au fost constituite din organisme animale, ci din cele vegetale ale mărilor antice, cu adâncimi mai mici. După unele date, rolul catalizatorului în procesul formării țițeiului a fost jucat probabil de mâl (Frost, 1945).

16. In afară de teoria „organică" a originei țițeiului, expusă mai sus și care astăzi este recunoscută aproape în unanimitate, există încă alte 2: cea „cosmică" și cea „minerală". După prima teorie, țițeiul a luat naștere ca rezultat al condensării hidrocarburilor cuprinse în prima atmosferă a pământului. Această teorie este foarte dubioasă și a fost părăsită în momentul de față. După teoria „minerală", desvoltată la timpul său de Mendeleev, de Moissan și de alți învățați celebri, țițeiul s'a format în urma reacțiilor dintre apa care a pătruns în pământ și carburile metalice încălzite puternic. Această ipoteză nu părea exclusă la prima analiză, totuși studiul amănunțit al compoziției și proprietăților țițeiului pledează contra ei. Actualmente această teorie a rămas cu foarte puțini adepți.

17. Condițiile obișnuite de sedimentare ale stratelor petrolifere, pledează și ele în favoarea teoriei „organice". Zăcămintele de țițeiu se întâlnesc în rocele sedimentare de diferite vârste. După cum se vede din fig. 223, țițeiul (stratul negru) este așezat sub un strat de argilă sau alte strate, prin care pătrund gazele. Deasupra țițeiului sunt de obiceiu așezate straturi de gaze „de țițeiu", dedesubtul cărora se află un strat de nisip saturat cu apă salină.

Țițeiul brut se prezintă sub formă de lichid uleios, brun sau negru, cu reflexe verzui, insolubil în apă, cu densitatea 0,75...0,95%. Din punct de vedere al compoziției chimice elementare, țițeiul conține: 83...87$^0/_0$ carbon, 11...14$^0/_0$ hidrogen și cantități mici de azot, oxigen, sulf (câteodată și fosfor). După cum ne arată și datele analizei elementare, țițeiul este un amestec de diferite hidrocarburi. In unele sorturi (de exemplu în cel din Pensilvania, U.S.A.), predomină componenții seriei omoloage a metanului, în altele (de exemplu cel din Caucaz), hidrocarburile ciclice. Țițeiul brut constitue un combustibil excelent: 1 kg desvoltă prin ardere cca 11 000 kcal. Printr'o distilare fracționată, se obțin din el o serie de produse foarte importante în tehnică: petrolul lampant, eterul de petrol, benzina, ligroina, motorina, diferite uleiuri lubrifiante, vaselina, parafina și altele. Toate aceste produse sunt amestecuri de diferite hidrocarburi, dela cele mai volatile (eterul de petrol) până la cele solide în condiții obișnuite (parafina). Gazele petrolifere sunt formate mai ales din hidrocarburi gazoase și pot fi întrebuințate drept combustibil, cât și pentru obținerea diferitelor produse ca: hidrogen, alcool, formaldehidă, etc., pe cale catalitică. Apele

de pe lângă zăcămintele de țițeiu conțin de cele mai multe ori cantități importante de iod și brom, din care cauză ele pot servi ca materie primă pentru obținerea acestora.

18. Din cauză că țițeiul caucazian este relativ sărac în produse foarte importante pentru tehnică, benzină și petrol lampant, are o mare importanță pentru industria petroliferă din U.R.S.S. procedeul unei măriri artificiale în randament pentru acestea, prin așa numita *cracare*. Cracarea (sau procesul de cracking) constă în încălzirea țițeiului sub presiune ridicată. Prin aceasta, din cauza descompunerii părților componente grele, se mărește randamentul celor ușoare, în particular al benzinei.

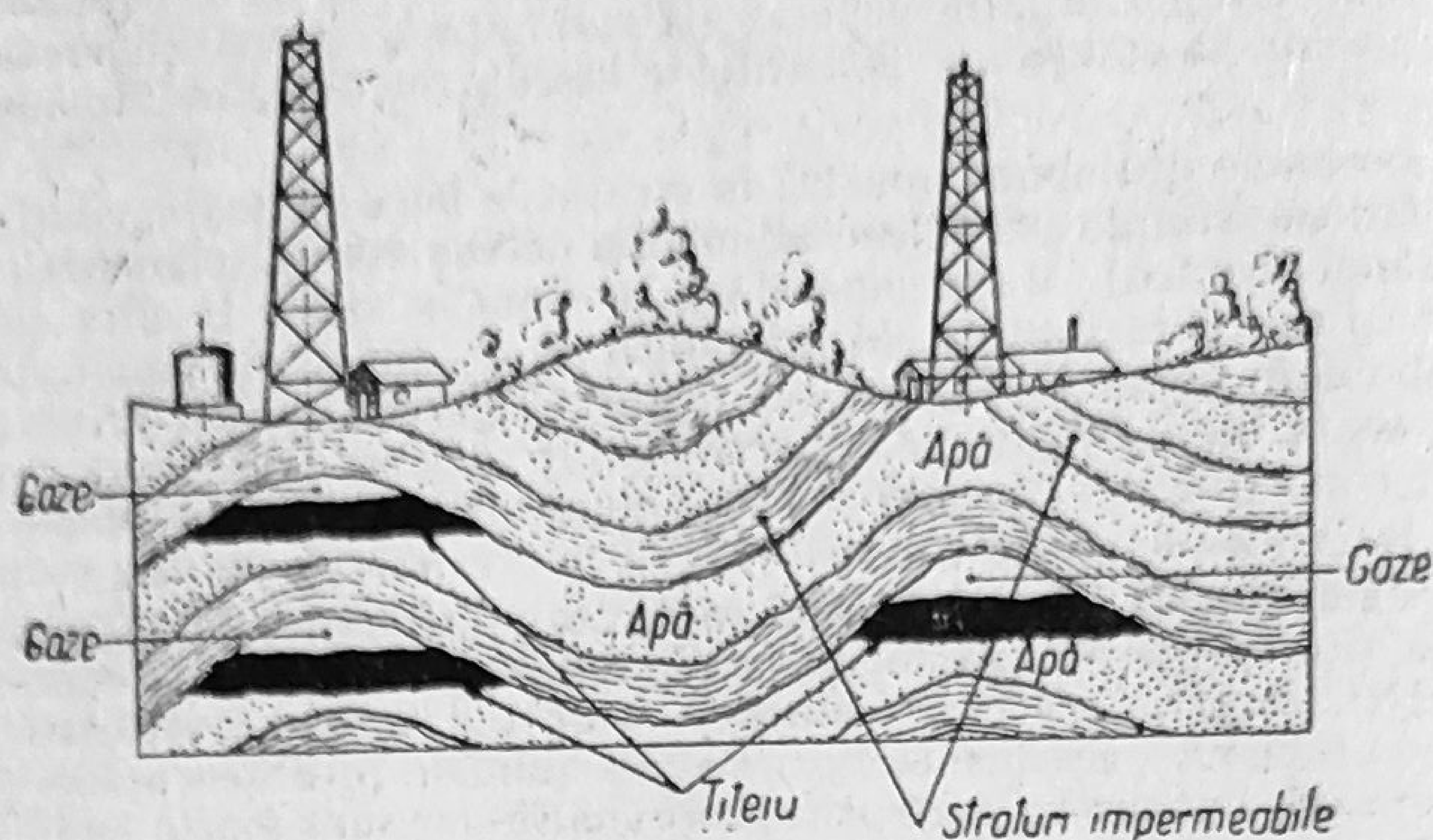


Fig. 223. — Schema zăcământului de țițeiu.

O metodă și mai eficace pentru mărirea procentajului de benzină, o constitue *hidrogenarea* țițeiului, care se efectuează prin încălzirea lui sub presiune, în atmosferă de hidrogen și în prezență de catalizatori. Ca rezultat al hidrogenării se produce o îmbogățire a țițeiului cu hidrogen, astfel încât din fiecare tonă de țițeiu se poate obține o tonă de benzină.

Pentru a da o întrebuințare rațională resturilor de țițeiu, în distileriile mari se întrebuințează deseori metoda încălzirii puternice în absența aerului. Astfel se produce așa numita *descompunere pirogenetică* a materialului dela care se pornește prin degajare de H_2 și de hidrocarburi gazoase, iar în retorte rămâne cărbune, care servește la prepararea de electrozi pentru cuptoarele electrice, în electrolize etc.

19. Desvoltarea colosală pe care au luat-o motoarele cu explozie (motoarele tractoarelor, automobilelor, avioanelor, motoarele Diesel și altele), a influențat creșterea consumului de țițeiu și a derivatelor sale. Din 1860 până în 1940, producția anuală mondială de țițeiu a crescut dela 67 mii de tone până la aproximativ 300 milioane tone, adică cca de 4500 ori. Producătorii cei mai importanți înainte de războiu erau: U.S.A., U.R.S.S. și Venezuela. După planul de stat pe 1950, producția de țițeiu în U.R.S.S. trebue să atingă cifra de 35,4 milioane tone.

20. Pentru țările sărace în țițeiu ca și pentru ținuturile din U.R.S.S. situate departe de locurile de producție ale țițeiului, însă bogate în cărbune, o importanță foarte mare o prezintă metoda obținerii artificiale a hidrocarburilor lichide din cărbunele de pământ (huilă). Această metodă (*berghinizare*) constă în hidrogenarea cărbunelui prin acțiunea hidrogenului la 450...500°, sub presiune mare (200 at). Dintr'o tonă de cărbune se obține astfel 600...650 kg de produse petrolifere diferite, care nu sunt inferioare, din punct de vedere calitativ, produselor țițeiului natural.

21. In anumite țări a luat o desvoltare mare în ultimii ani, metoda catalitică de *sinteză a benzinei* din amestecul de gaze CO și H_2, în care predomină hidrogenul. Procesul sintezei are loc sub presiune obișnuită, la o temperatură de cca 200°, în prezența unui catalizator (a unui metal din grupa fierului, Fe, Co, Ni în formă de praf). Amestecul de hidrocarburi lichide astfel obținut, este apropiat de benzină din punctul de vedere al proprietăților lui și se întrebuințează drept combustibil pentru motoare.

22. Pentru calitatea combustibilului de motoare, o mare importanță o are așa numita *cifră octanică*. Aceasta determină regimul de lucru al motorului pentru un anumit combustibil.

Travaliul motorului cu explozie se bazează pe întrebuințarea energiei exploziilor periodice ale amestecului vaporilor combustibilului cu aer. Aceste explozii se produc în cilindrii motorului, unde amestecul gazos, după ce este supus unei comprimări prealabile cu ajutorul unor pistoane, este aprins cu ajutorul unei scântei electrice. Cu cât este mai tare comprimat amestecul înainte de explozie, cu atât este mai mare puterea produsă de motor. Totuși comprimarea are în mod practic o anumită limită, deoarece peste această limită se produce detonația amestecului gazos, adică explozia lui întovărășită de o descompunere foarte rapidă. Gradul de comprimare admis pentru un anumit combustibil, caracterizează cifra octanică a acestuia. Cu cât aceasta este mai mare, cu atât amestecul gazos poate fi mai puternic comprimat înainte de explozia lui și deci cu atât combustibilul respectiv este calitativ mai bun.

La alcătuirea scării convenționale pentru cifrele octanice, pentru 100 se ia isooctanul, care are formula:

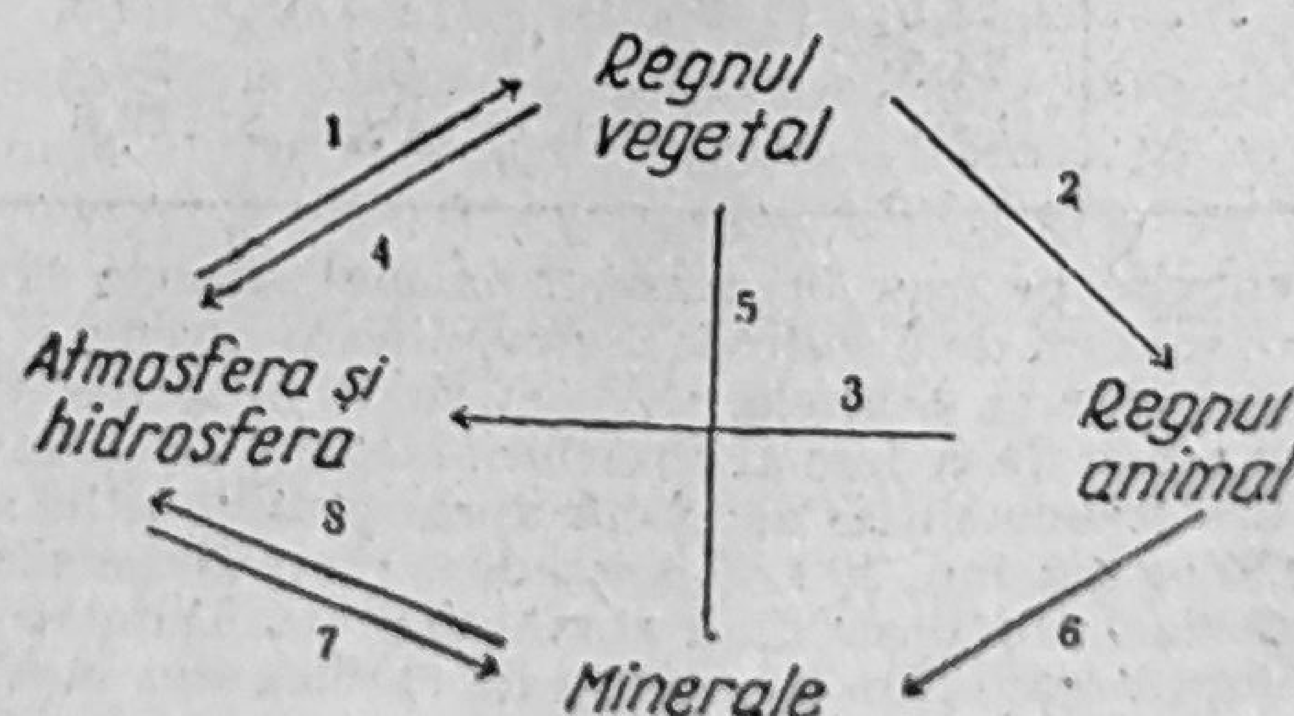


$$(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$$

(ai cărui vapori în amestec cu aerul detonează numai la presiuni foarte mari), iar pentru cifra zero vaporii de heptan normal, care detonează foarte ușor. Amestecând aceste două hidrocarburi în anumite proporții, se pot obține valorile intermediare pentru lichidul care servește la compararea combustibilului de cercetat.

Cifra octanică a unui combustibil lichid depinde foarte mult de compoziția și structura compușilor din care este constituit. Motoarele aviatice de astăzi necesită combustibili care să aibă cifră octanică de 100 și chiar mai mult, în timp ce benzinele obișnuite au o cifră octanică care depășește rareori 70. In legătură cu aceasta a început să se desvolte sinteza industrială a diferitelor hidrocarburi cu cifre octanice mari, care pot fi întrebuințate, fie drept combustibil, fie ca adaos la benzina obișnuită. Afară de aceasta, pentru a ridica limita permisă de comprimare a amestecurilor cu vapori de benzină, se întrebuințează mici cantități (cca 0,3%) de adaosuri care poartă denumirea de *antidetonanți*. Cel mai răspândit dintre aceștia este tetraetilul de plumb, $Pb(C_2H_5)_4$.

Procesul de formare al cărbunelui mineral (în special al turbei) cât și al țițeiului are loc în anumite părți ale globului pământesc și acum, bine înțeles, nu în proporții atât de mari ca în epocile trecute. Aceste procese, prin urmare, continuă să joace un oarecare rol în circuitul actual al carbonului, pentru a cărui concretizare este bine să ne folosim de următoarea schemă:



Din cantitatea totală a bioxidului de carbon din atmosferă, cca 1/35 este absorbit anual de regnul vegetal (1), ceea ce corespunde la cca 17 miliarde tone de carbon. O parte însemnată din masa plantelor se întrebuințează pentru alimentarea animalelor erbivore (2). Organismele acestora servesc la rândul lor ca hrană pentru carnivore. Omul, care este omnivor, întrebuințează drept aliment atât animale cât și vegetale.

23. Introdusă în organismul omului, hrana ete mistuită în stomac și în intestine, după care pereții acestora din urmă absorb produsele de digestie și trec o parte din ele în sânge, iar cealaltă parte în anumite organe. Partea de hrană absorbită, care intră în sânge, este împrăștiată de acesta în întregul organism, în 2 scopuri primordiale :

a) pentru formarea sau reînoirea țesuturilor și reglarea schimburilor de substanțe;

b) pentru lucrările efectuate de organism și pentru menținerea căldurii corpului.

Pentru primul scop, o importanță mare o au materiile albuminoide și diferitele substanțe ce se caracterizează prin procentajul lor redus ca alimente (vitaminele, sărurile minerale, etc.). Funcția de „combustibil" în organism o îndeplinesc mai ales grăsimile și hidrații de carbon.

24. In legătură cu cele expuse mai sus, în privința valorificării calității nutritive a alimentelor, trebue ținut seama de factorii citați mai sus la punctele *a* și *b*, ca și de importanța lor pentru organism. In afară de aceasta, trebue ținut seama că niciunul din alimente nu este prelucrat în întregime și că totdeauna rămâne un rest care nu poate fi absorbit, a cărui mărime depinde de caracterul produsului întrebuințat. In genere, alimentele de proveniență animală sunt absorbite de organismul omenesc mai bine decât cele vegetale. La calcularea aproximativă a căldurii absorbite de organism, putem ține seama că, în medie, fiecare gram de materie albuminoidă sau zaharoasă, dă 4 calorii, iar fiecare gram de grăsime dă 9 calorii. Valoarea nutritivă a câtorva din alimentele obișnuite, din punct de vedere al căldurii produse în organism prin ardere, sunt redate în tabela de mai jos : cifrele acestora au desigur caracterul unor valori medii aproximative.

Produsul	Compoziția procentuală					100 g dau kcal
	Apa	Albumine	Grăsimi	Hidrați de carbon	Resturi neasimilabile	
Pâinea albă	33,7	5,5	0,4	56,6	3,8	253
Pâinea de secară	39,7	4,7	0,6	47,9	7,1	220
Carnea de vacă	65,4	19,7	13,8	0,0	1,1	223
Pește (știucă)	79,6	17,9	0,5	0,0	2,0	91
Lapte	87,3	3,2	3,5	4,8	1,2	67
Unt	13,4	0,7	81,2	0,5	4,2	761
Untură de porc	0,7	0,2	95,1	0,0	4,0	885
Șvaițer	34,7	22,3	29,5	5,0	8,5	403
Orez	13,7	0,6	0,0	82,6	3,1	333
Boabe leguminoase	13,5	25,3	1,7	28,3	11,2	318
Cartofi	74,9	1,5	0,1	20,0	3,5	88
Mere	84,4	0,3	0,0	12,6	2,7	25

Cantitatea de energie pe care organismul omenesc trebue să o primească din alimente, depinde în mare măsură de o serie de factori diferiți precum : clima, felul ocupației, greutatea corpului, sexul, vârsta și altele. Cifra ei, luată în medie, trebue să atingă 3000 calorii în 24 de ore. Din punct de vedere al absorbirii ideale a alimentelor de către organism, rația medie în 24 de ore trebue să fie alcătuită aproximativ, astfel :

100 g albumine, 60 g grăsimi, 500 g hidrați de carbon. Grăsimile și hidrații de carbon pot fi înlocuite în parte unele cu altele, fără vreo deficiență. Dimpotrivă, nu se pot înlocui albuminele în mare măsură cu grăsimi și hidrați de carbon, din cauza că rolul lor este cu totul diferit.

Pentru ca organismul să poată lucra normal, are nevoie de cantități suficiente de săruri minerale și vitamine. Primele intră aproape în compoziția tuturor felurilor de produse alimentare, fiind introduse și în mod suplementar prin sărarea alimentelor. Vitaminele sunt substanțe organice complexe, al căror conținut variază foarte mult în diferitele alimente. Printr'o introducere insuficientă de vitamine în organism, schimbul de materii suferă perturbări, ceea ce dă naștere la diferite boli (în special la scorbut).

Laptele are o valoare nutritivă foarte mare. Din punctul de vedere al puterii calorice ca și din acela al structurii compoziției nutritive, un litru de lapte înlocuește 6 ouă.

Laptele este aproape singurul produs care conține în același timp toate vitaminele cunoscute până în prezent, cât și toate sărurile minerale necesare pentru organism. Valoarea nutritivă a laptelui crește mai ales în timpul unei diete vegetariene, legate de o introducere insuficientă în organism ai compușilor calciului.

Pentru a asigura o asimilare bună a alimentelor, acestea trebue să fie variate, adăogându-se la acestea diferite substanțe mirositoare, cu diferite gusturi plăcute, pentru a se asigura difuzarea intensă a sucurilor digestive. Este foarte important de menționat faptul că fiecare organ al omului are regimul său caracteristic de alimentație. Astfel creerul, pentru a lucra normal, are nevoie mai ales de zahăr, iar splina de glicogen (amidon animal) ,etc. In genere se poate spune că alimentele își au efectul lor optim (adică sunt în întregime asimilate de organism) atunci când sunt variate din punct de vedere al compoziției lor și pregătite cu gust.

Respirația animalelor și a plantelor, cât și putrezirea resturilor lor (3,4) constitue cauza reîntoarcerii constante n atmosferă (și în apele oceanului) a unor cantități foarte mari de carbon sub formă de bioxid de carbon. Dacă nu s'ar produce unele procese secundare, restituirea în acest chip a cantității de CO_2 ar trebui să fie aproximativ egală cu cantitatea de CO_2 asimilată de plante pentru același interval de timp. Intr'adevăr, întotdeauna are loc excluderea unei cantități oarecare de carbon din circuit, din cauza carbonizării parțiale a resturilor de plante (5) și animale (6) prin formarea de turbă, de cărbune mineral, petrol, etc. De aceea circuitul carbonului în proces nu este sută la sută reversibil, deoarece chiar substanțele organice ne indică o desvoltare liberă a acestui element și anume trecerea lui treptată atât în atmosferă cât și în minereurile scoarței pământești.

In același sens, însă cu mult mai puternic, influențează reacțiile anorganice, care au loc între bioxidul de carbon din atmosferă și diferitele roce (7). Fiind expuse la aer, unele din ele ce conțin metale se transformă sub influența CO_2 în săruri neutre și acide, care sunt spălate apoi de apă și transportate de râuri în ocean, unde în parte se depun. Cantitatea totală de bioxid de carbon, ca e iese astfel din circuit în timpul unui an, se cifrează după calculele aproximative ale unor savanți, la cca 1...2 miliarde tone de carbon.

Această pierdere colosală de CO_2 nu poate fi nici pe departe compensată de diferitele procese libere ce au loc în natură (8), procese care au ca urmare întoarcerea carbonului din minereuri în atmosferă (erupțiile vulcanice, isvoarele de gaze, acțiunea acidului azotic care se formează în timpul furtunilor asupra calcarurilor, etc.). Astfel și partea anorganică a circuitului carbonului, constitue un proces care are ca urmare o micşorare treptată a conținutului de CO_2 în atmosferă.

25. Scoaterea din atmosferă a carbonului, fenomen care are loc încă de acum milioane de ani, a făcut ca astăzi conținutul de CO_2 în medie pe suprafața pământului să nu întreacă cifra de 0,03 % (în volum). Deoarece bioxidul de carbon (ca și vaporii de apă) lasă să treacă ușor prin el radiațiile termice ale soarelui și împiedecă mult radiația calorică inversă a pământului, o micșorare a conținutului de CO_2 din atmosferă este una din cauzele principale ale schimbării climei de pe suprafața pământului. S'a calculat că la o dispariție completă a CO_2 din atmosferă, temperatura medie a scoarței pământești ar scade față de cea actuală cu 21°. Dimpotrivă, prin dublarea conținutului de CO_2, temperatura s'ar ridica cu 4°. Deoarece în epocile geologice ale trecutului atmosfera conținea cantități cu mult mai mari de bioxid de carbon (cât și de vapori de apă), temperatura medie pe pământ era probabil cu mult mai mare decât în prezent.

26. Diferența dintre raportul conținutului de molecule de CO_2 din atmosferă și radiația calorică a soarelui și raportul primului față de radiația calorică a pământului.

este condiționată în primul rând de diferența dintre radiații. In timp ce cea mai mare parte din energia pe care o transmite soarele suprafeții pământului, se propagă prin raze cu o lungime de undă de 0,5...1 μ, radiația inversă a pământului se caracterizează prin lungimi de undă de cca 15 μ. Absorpția specifică a acestora din urmă de către moleculele de CO_2 depinde de structura lor.

Sticla obișnuită se comportă ca și bioxidul de carbon (și vaporii de apă) din atmosferă. Astfel ca nu absoarbe numai radiația calorică a pământului, ci izolează și atmosfera care este în contact cu acesta. In acest mod este posibilă menținerea în sere a unei temperaturi cu mult mai ridicate decât în aerul înconjurător, fără să recurgem la o încălzire artificială. Un rezultat și mai bun în această direcție îl dau, după cât se pare, plăcile transparente de acetat de celuloză. Descoperirea de substanțe și materiale care să se caracterizeze prin diferențe substanțiale în raport cu absorpția radiațiilor solare și ale pământului, constitue una din problemele cele mai importante din punct de vedere tehnico-științific, deoarece ne permite să folosim cât mai mult energia solară și să rezolvăm cât mai rațional o serie întreagă de probleme ce privesc industria, agricultura și viața de toate zilele (de exemplu accelerarea uscării lemnului și a turbei, redistribuirea plantelor de cultură pentru zone de climat adecvat, ca și mărirea recoltei, o încălzire mai bună a locuințelor în ținuturile friguroase, precum și menținerea unei temperaturi scăzute în cele călduroase).

27. Cantitatea generală de carbon din scoarța pământului (3 strate) se ridică probabil la cca $1 \cdot 10^{17}$ tone, o mare parte fiind împrăștiată în toată natura și de aceea nu putem să ne dăm seama nici măcar spre orientare, de repartiția lui sub anumite forme. Datele care rezultă dintr'un calcul aproximativ și care se referă la o mică parte, sunt arătate în tabela de mai jos; chiar din aceste cifre care nu sunt nici pe departe complete, se poate vedea ce mase enorme din acest element au fost scoase din circuit de-a-lungul istoriei pământului, din cauza formării de cărbune de pământ și de calcaruri.

Repartiția carbonului după conținutul lui în natură
(după Vernadschi)

Mediul în care se află carbonul	Cantitatea de C în tone	Mediul în care se află carbonul	Cantitatea de C în tone
Atmosfera	$2 \cdot 10^{12}$	Cărbunele de pământ	$2 \cdot 10^{13}$
Oceanele	$1 \cdot 10^{14}$	Calcaruri	$3 \cdot 10^{16}$
Regnul animal și vegetal	$\sim 1 \cdot 10^{14}$		

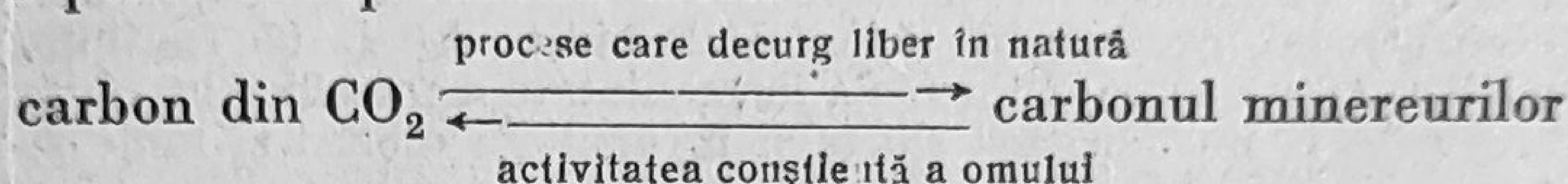
Cantitatea propriu zisă de carbon, sustrasă din atmosfera la origine, era probabil și mai mare, deoarece o mare parte din compușii lui împrăștiați peste tot s'au format din bioxid de carbon. Astfel, în prezent, atmosfera nu conține decât o rezervă foarte mică de CO_2, cantitate care a fost inclusă în ea atunci când s'a format scoarța pământului.

Desvoltarea activității conștiente a omului a influențat în toate direcțiile procesele ce au avut loc în circuitul liber al carbonului. Tăierea masivelor păduroase și înlocuirea lor în parte prin terenurile cu plante de cultură ca și o serie de altfel de schimbări intervenite în natură nu au putut să nu influențeze procesele de asimilare a CO_2 din aer de către regnul vegetal (1) și de către regnul animal (2). Intrebuințarea industrială a deșeurilor vegetale și animale ca și întrebuințarea lor sub formă de combustibil (lemn, în parte grăsimi și unt) a accelerat, în general, întoarcerea de CO_2 în atmosferă (3 și mai ales 4). Activitatea indirectă a omului a influențat și procesele de carbonizare a resturilor vegetale (5) și animale (6), slăbindu-le puțin. Prelucrarea industrială a minereurilor folositoare la care se formează mult praf de minereu și prin care

ies mereu la suprafață noi straturi de roce, au creat condiții mult mai favorabile pentru vânturarea acestora (7).

Toate aceste acțiuni conștiente ale omului se compensează în parte unele cu altele și nu influențează prea mult balanța generală a circuitului carbonului. Dimpotrivă, o influență mare asupra acestui circuit o are folosirea din ce în ce mai mare a combustibilului mineral. Numai arderea cărbunelui mineral are ca urmare o întoarcere anuală în atmosferă a unei cantități de cca 1 miliard tone carbon sub formă de CO_2. Ținând seama de folosirea și a altor combustibili minerali (turbă, petrol, etc.) cât și de alte procese industriale (de exemplu arderea carbonatului de calciu), care provoacă o degajare de CO_2, se poate presupune că grație activității omului este pusă anual în circuit o cantitate de 1,5 miliarde tone de carbon, care a fost conținută până acum în minereuri (8).

Astfel, influența omului asupra ciclului de transformare a carbonului este complet opusă rezultatelor totale ale desvoltării sale libere. In schemă, acest lucru poate fi reprezentat astfel:



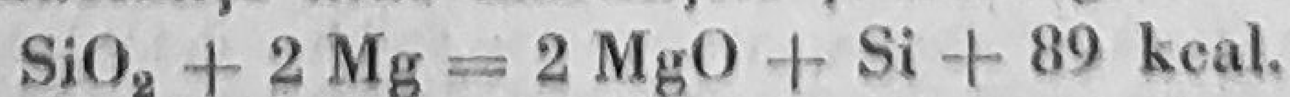
Procesul de bază din natură, care acționează cel mai intens din punct de vedere al scoaterii carbonului din circuit, este legarea de CO_2 care se întâmplă la distrugerea rocelor. După cum s'a arătat, acest proces scoate anual din atmosferă 1...2 miliarde tone de carbon, însă tot aceeași cantitate din acest element este redată atmosferii prin activitatea conștientă a omului. De aceea se poate presupune că conținutul total de CO_2 în atmosferă, în epoca noastră, rămâne aproximativ constant.

§ 4. **Siliciul.** Cel mai înrudit element cu carbonul — siliciul — este foarte răspândit pe pământ, fiind cantitativ al treilea element după oxigen și hidrogen. 16,7% din numărul total de atomi ai scoarței pământești sunt reprezentați de siliciu.

Astfel cum carbonul este elementul de bază al vieții organice, siliciul poate fi considerat ca având aceeași importanță pentru scoarța pământului, deoarece majoritatea masei de siliciu este formată din diferite roce silicioase, deci compuși de ai siliciului cu oxigenul sau cu o serie de alte elemente. Foarte des se întâlnește siliciul și sub formă de *bioxid* (SiO_2), mai ales sub formă de nisip obișnuit.

1. Siliciul în stare liberă a fost obținut pentru prima oară de Gay-Lussac și Thénard în anul 1811. Abia în 1823 a fost identificat complet de Berzelius, care i-a dat numele de siliciu.

SiO_2 din natură servește ca materie primă inițială pentru obținerea tuturor celorlalți compuși ai siliciului. Si în stare liberă poate fi obținut din ea prin reducere la o temperatură înaltă, cu ajutorul unor metale ca Mg sau Al, cât și cu ajutorul carbonului. Reacția cu magneziu începe îndată după aprinderea amestecului de substanțe bine mărunțite și decurge conform ecuației:



$$SiO_2 + 2\,Mg = 2\,MgO + Si + 89\ \text{kcal.}$$

Pentru a îndepărta oxidul de magneziu și excesul de nisip, produsul reacției

se tratează mai întâi cu acid clorhidric, iar după aceea cu acidul fluorhidric.

Atât proprietățile fizice cât și cele chimice ale siliciului depind în mare măsură de mărimea cristalelor (și de conținut în impurități). Siliciul amorf obținut prin reducerea SiO_2 cu magneziu se prezintă sub formă de praf brun-roșcat. Recristalizându-l în câteva metale topite (de exemplu în Zn) putem obține cristale cenușii dure, dar fărâmicioase de Si, având greutatea specifică 2,4 și punctul de topire 1415⁰.

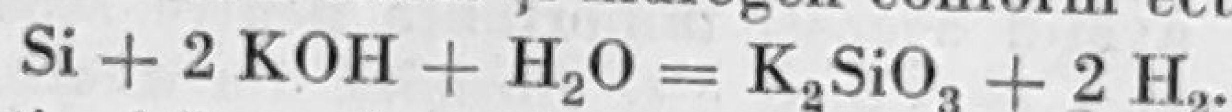
2. Siliciul elementar fierbe la 2600°. Sub formă de cristal e bun conducător de căldură. Conductibilitatea lui electrică atinge 0,001 din conductibilitatea electrică a mercurului și crește odată cu temperatura, în timp ce conductibilitatea majorității metalelor descrește în aceste condiții.

3. In tehnică, siliciul se obține sub formă de aliaj cu fierul (*ferosiliciu*), încălzind la roșu un amestec de SiO_2, minereu de fier și cărbune. Aceste aliaje, care conțin până la 20% Si, pot fi astfel obținute în furnale, iar cele cu un procentaj mai mare în cuptoare electrice. Ferosiliciul se întrebuințează ca atare la confecționarea vaselor rezistente contra acizilor, deoarece la un procent de siliciu în fier de numai 15% asupra acestuia nu mai acționează acizii comuni, cu excepția acidului clorhidric, iar la un conținut de 50% Si, nici acesta nu mai reacționează. Principala întrebuințare a ferosiliciului o găsim în metalurgie, unde servește la introducerea siliciului în anumite oțeluri și fonte speciale.

Siliciul cristalin este o substanță destul de inertă din punct de vedere chimic, pe când în stare amorfă intră cu mult mai ușor în reacțiile chimice. Astfel, siliciul amorf intră în combinație cu fluorul în condiții obișnuite, iar cu oxigenul, clorul, bromul și sulful la 400...600⁰.

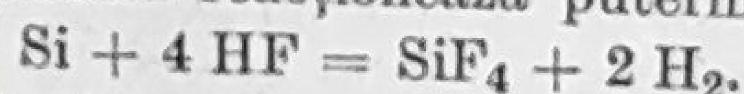
Aceleași reacții sunt posibile și pentru siliciul cristalin, însă la o temperatură mai ridicată. La temperaturi foarte ridicate, siliciul se disolvă ușor în multe metale topite, când pentru anumite cazuri (Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag, etc.) el reapare din nou prin răcire, iar în alte cazuri (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi, etc.) se obțin combinații chimice cu aceste metale (de exemplu Mg_2Si) care se numesc *siliciuri*.

Acizii (printre care HF și apa regală) nu reacționează în condiții obișnuite cu siliciul cristalin. *Bazele* (chiar cele diluate) intră în reacție cu siliciul, dând naștere la sărurile acidului silicic și hidrogen conform ecuației :



$$Si + 2\,KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2\,H_2.$$

4. Dintre toți acizii reacționează cu siliciul cristalin, în condiții obișnuite, numai amestecul de $HF + HNO_3$, în care el se disolvă treptat, dând naștere la SiF_4. La temperaturi înalte, HF în stare gazoasă reacționează puternic cu siliciul, conform ecuației :



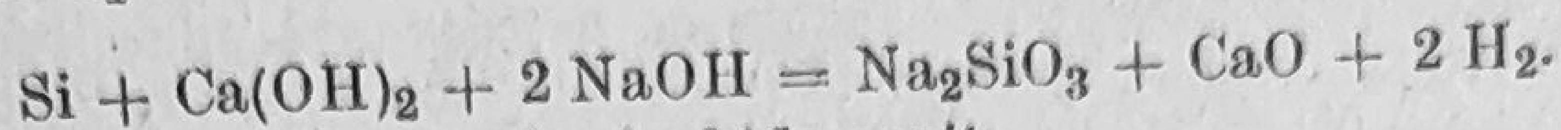
$$Si + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2.$$

5. Ca și carburile, *siliciurile* sunt cunoscute deocamdată numai cu formulele lor simple. In unele cazuri metalele și siliciul au în aceste formule valențele lor obișnuite (de exemplu Mg_2Si, Mn_2Si, MnSi), iar în altele raportul de valențe rămâne încă necunoscut (de exemplu VSi_2, Cr_3Si, CrSi, $CrSi_2$, Mn_3Si, $MnSi_2$). De obiceiu, siliciurile se caracterizează prin marea lor duritate și stabilitate atunci când sunt încălzite. Numai siliciurile unor metale mai active (ca Li_3Si, $CaSi_2$, Ca_3Si_2, Mg_2Si) se descompun ușor prin acțiunea apei și a acizilor diluați, dar majoritatea celorlalte sunt foarte stabile în raport cu acești reactivi. Dimpotrivă, bazele descompun destul de ușor multe siliciuri (mai ales acele bogate în Si).

6. Siliciul începe să reacționeze cu bazele chiar la o concentrație minimă de ioni OH', astfel încât această reacție începe să meargă încet chiar cu o apă care conține numai urme de alcali extrase din sticlă. Deoarece sarea foarte slabă a acidului silicic, care se formează în soluție foarte diluată, este practic complet hidrolizată, concentrația ionilor de *OH'* nu scade în timpul reacției. De aceea se poate considera acest proces în mod practic

drept o descompunere a apei cu ajutorul siliciului, în care urmele de alcali joacă rolul unui catalizator. In modul acesta, pentru obținerea unui metru cub de hidrogen, ne trebue numai 0,63 kg de siliciu, în timp ce pentru același scop ne-ar fi trebuit, de exemplu, o cantitate de 2,5 kg de fier (neținând seama de cantitatea suplementară de metal necesară pentru o reacție acidă). De aici reiese că siliciul elementar poate să servească ca material bun pentru obținerea hidrogenului pe teren.

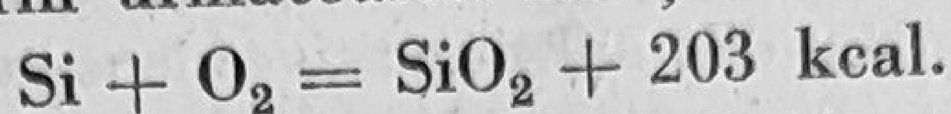
7. Multe siliciuri, la fel ca siliciul în stare liberă, reacționează cu bazele, cum e cazul de exemplu, cu siliciura de fier. Un mijloc foarte bun pentru obținerea rapidă a hidrogenului pe teren, constă în reacția dintre amestecul de praf bogat în siliciură de fier și $Ca(OH)_2$ și NaOH anhidre. Prin aprinderea acestui amestec începe să se degaje energic H_2 conform ecuației:



$$Si + Ca(OH)_2 + 2\,NaOH = Na_2SiO_3 + CaO + 2\,H_2.$$

In tehnică acest amestec poartă numele de *hidrogenit.*

Cea mai caracteristică și stabilă combinație a siliciului este *bioxidul* său (SiO_2), care se obține prin următoarea reacție foarte exotermică:



$$Si + O_2 = SiO_2 + 203\ \text{kcal}.$$

Bioxidul de siliciu în stare liberă (anhidrida acidului silicic) se întâlnește mai ales sub formă de cristale de *cuarț* mai mult sau mai puțin reușite. Cuarțul pur se prezintă sub formă de cristale incolore și dure, care se topesc la 1710°. Cuarțul care conține diferite impurități — nisipul obișnuit — este unul din produsele principale care se formeză prin măcinarea rocelor și, în același timp, unul din materialele principale de construcție, al cărui consum mondial anual se ridică la 300 milioane tone. Conținutul bioxidului de siliciu, în stare liberă, în scoarța pământului, se ridică la aproximativ 12% (din greutatea totală). O cantitate mult mai importantă de SiO_2 (cca 43% din greutatea scoarței pământului) este legat chimic în compoziția diferitelor roce. In genere, mai mult de jumătate din scoarța pământului este formată din bioxid de siliciu.

8. Bioxidul de siliciu topit începe să fiarbă abia la 2590°. In afară de cuarț (densitate 2,65) SiO_2 în stare liberă, se poate întâlni sub formă de minerale mult mai rare ca *tridimita* (greutate specifică 2,32) și *cristobalita* (greutate specifică 2,30). Unele minerale

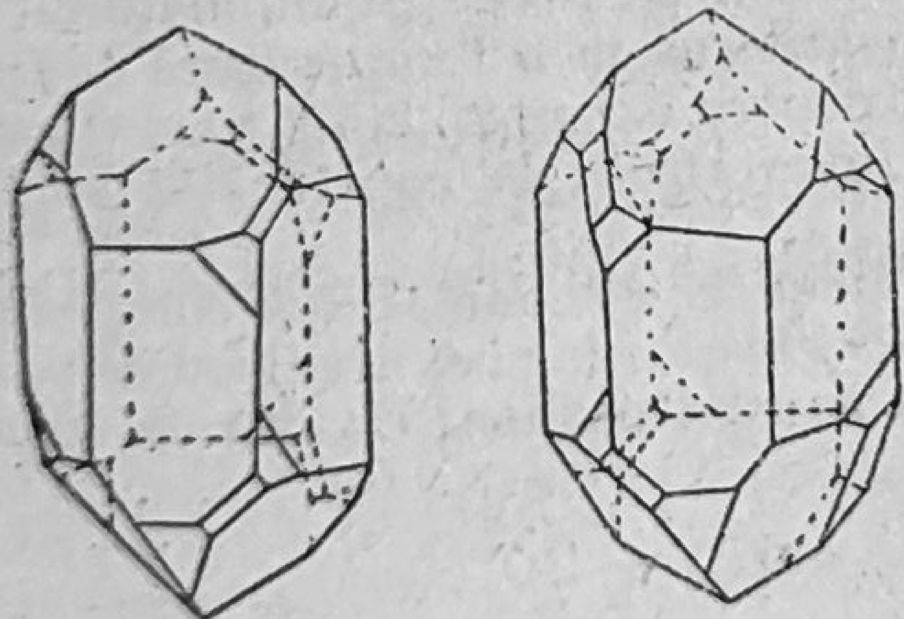


Fig. 224. — Cristalele de cuarț „dreapta" și „stânga".

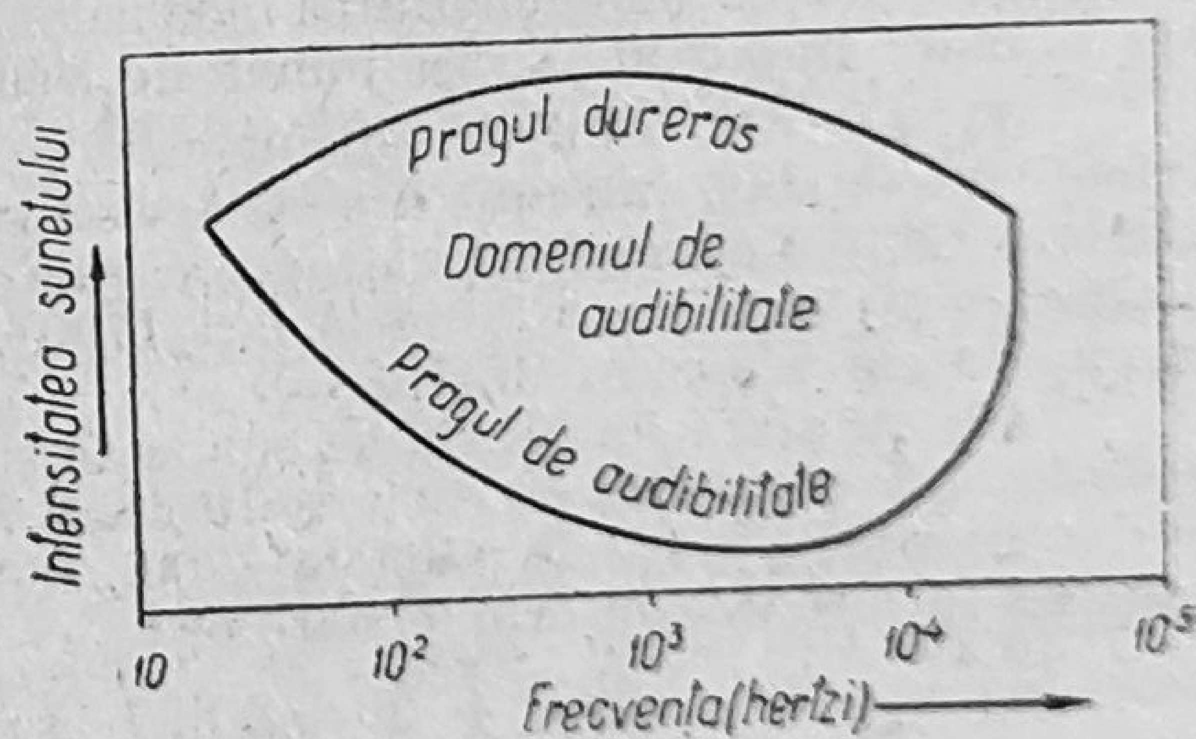


Fig. 225. — Gradul de percepere auditivă a omului.

cu cuarț poartă denumiri speciale. Astfel cristalele mari prismatice transparente poartă adesea denumirea de *cristal de stâncă*, cristalele de cuarț colorate din cauza conținutului lor în Fe și Mn poartă denumirea de *ametist*, ș.a.m.d. Unele cuarțuri care se prezintă sub formă de cristale foarte mici, amestecate cu alte substanțe, poartă denumirea de *agat*, *jasp*, etc.

9. Cristalele de cuarț au însușirea de a roti planul de polarizare a luminii, astfel că există exemplare care rotesc spre dreapta și altele spre stânga. Aceste două varietăți

se deosebesc prin forma lor ca și un obiect de imaginea lui din oglindă (fig. 224). Astfel de stări cristaline se numesc modificări *enantiomorfe*.

10. Cristalele de cuarț servesc pentru construirea aparaturii generatoare de *unde ultrascurte*. Această proprietate a cuarțului, care îl face utilizabil în acest domeniu, se bazează pe comportarea specială pe care o are o placă subțire tăiată din cristal față de un câmp electric, ce variază foarte repede; sub influența lui, placa este supusă unor mișcări de oscilație (mai precis, ea începe să se strângă și să se dilate periodic), cu o frecvență egală cu frecvența câmpului în care se găsește. Datorită acestui fapt, mediul în care se află această placă, este excitat de către unde, analoage undelor sonore obișnuite, care se caracterizează însă într'o frecvență cu totul diferită.

Urechea noastră percepe unde sonore cu o frecvență între limite aproximativ dela 20 până la 20 000 hertzi (oscilații pe secundă). Sunetele cu o frecvență mai joasă (de exemplu cele infra) și cele cu o frecvență mai înaltă (ultrasunete), nu pot fi percepute direct de urechea noastră. Din fig. 225 reiese că cele mai slabe sunete sunt percepute de noi în regiunea care corespunde la 5000 hertzi. Sunetele care întrec o anumită intensitate, nu se pot percepe ca atare, deoarece provoacă senzații dureroase.

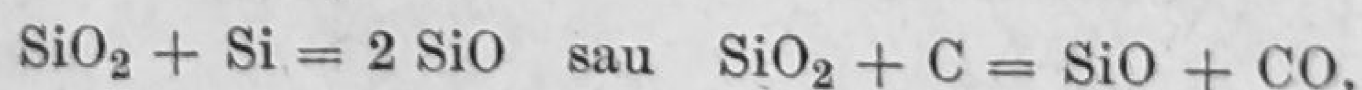
Unele animale ni se par „mute", deoarece intervalul de frecvență sonoră pe care îl întrebuințează, este situat în afara limitelor auditive ale omului. S'a stabilit că în sborul lui, liliacul se orientează prin emitere de ultrasunete și perceperea ecoului acestora dela obiectele înconjurătoare. Într'o secundă, se emit 5...60 vibrații sonore cu frecvențele cele mai mari cuprinse între limitele dela 35...70 000 hertzi. Interesant de remarcat este faptul că nu de mult a fost construit un fluier care emite ultrasunete, putând fi auzite numai de câine, însă imperceptibile pentru urechea omului.

Cu ajutorul plăcilor de cuarț se pot obține în prezent unde ultrasonore, cu o frecvență până la 250 milioane hertzi. Deoarece viteza propagării sunetului în aer ($v = 20\sqrt{T}$ m/s, unde T = temperatură absolută), atinge în condiții normale cca 340 metri pe secundă, lungimea unei astfel de unde sonore este egală cu 0,0001 cm, adică se apropie de lungimea undei vizibile de lumină. Ca și acestea, undele ultrasonore pot fi concentrate și îndreptate asupra unor obiective anumite cu ajutorul unor reflectoare.

Undele ultrascurte sonore au o serie de proprietăți foarte interesante. Așa, spre exemplu, ele distrug multe molecule complexe, omoară peștii mici, stimulează desvoltarea semințelor și apoi desvoltarea a însăși vegetațiilor, ajută la obținerea de emulsii stabile de compoziție diferită și, în fine, accelerează mersul unor reacții chimice. Cauza principală a acestor efecte, trebue căutată în oscilațiile brusce locale ale presiunii și temperaturii, care sunt condiționate de o alternare rapidă între prezențele și disparițiile de goluri în mediul în care acționează ultrasunetul. Cu ajutorul undelor ultrasonore se poate controla ușor și bine omogeneitatea blocurilor metalice cu o grosime până la 1 metru, ceea ce are o mare importanță din punct de vedere tehnic.

11. Din bioxidul de siliciu, care se găsește în natură, se prepară un material refractar important, denumit *dinas*. Acesta se obține prin arderea la o temperatură de aproximativ 1500° a cuarțului fărâmițat, căruia i s'a adăogat pentru legare 2...2,5% var. O astfel de cărămidă se înmoaie abia la cca 1700° și servește, între altele, la construirea bolților la cuptoarele Siemens Martin.

12. In afară de bioxid se cunoaște și oxidul de siliciu $(SiO)_x$ care, după compoziție, se aseamănă cu oxidul de carbon. In stare naturală nu se găsește, iar cel artificial se poate obține din SiO_2, încălzit până la 1700...1800°, cu siliciu sau cu carbon. Oxidul de siliciu, care se formează conform ecuațiilor:



$$SiO_2 + Si = 2\,SiO \quad \text{sau} \quad SiO_2 + C = SiO + CO,$$

distilă în condițiile experienței, iar după aceea se depune sub formă de praf poros, de culoare brună. La temperaturi obișnuite însă, SiO se oxidează încet cu oxigenul din aer, iar în absența oxigenului se descompune la temperaturi înalte, în Si și SiO_2. Oxidul de siliciu se disolvă mai greu în HF decât bioxidul, iar în baze el se disolvă ușor, dând naștere sărurilor acidului silicic, cu degajare de hidrogen. Sub denumirea de „monox", SiO a început să fie întrebuințat la prepararea unor materii colorante și ca material izolant. O proprietate interesantă a SiO constă în ușoara sa electrizare prin frecare, când oxidul de siliciu capătă o puternică sarcină electrică negativă.

In apă, bioxidul de siliciu este practic insolubil. De asemenea nici acizii

nu au asupra lui vreo influență cu excepția HF, care reacționează cu el conform ecuației :



$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Spre deosebire de majoritatea acizilor, bazele transformă destul de ușor bioxidul de siliciu în soluție, dând naștere la sărurile respective ale acidului silicic (*silicați*), de exemplu conform ecuației :



$$SiO_2 + 2\,NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Bioxidul de siliciu, foarte fin fărâmițat, se disolvă prin fierbere cu o soluție bazică însă de obiceiu reacția pentru obținerea de silicați constă în topirea de SiO_2 cu bazele sau cu carbonații respectivi, din care acidul silicic dislocă la temperatură înaltă acidul carbonic, de exemplu conform ecuației :



$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2.$$

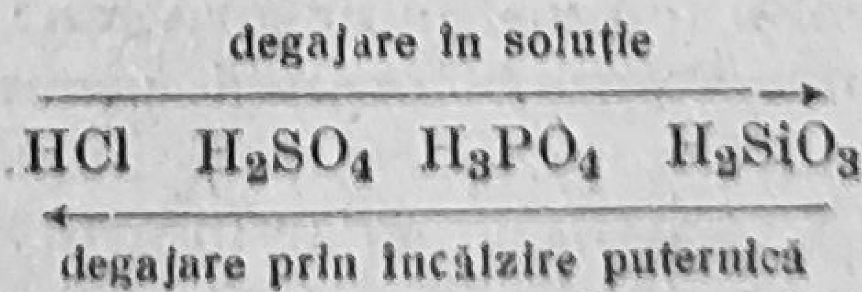
Sărurile acidului silicic (și mai ales cele naturale), sunt de obiceiu incolore, se topesc foarte greu și sunt în mod practic insolubile în apă. Există și silicați, puțini la număr, solubili în apă. Aceștia sunt derivații Na și K. In practică, sărurile acestea sunt numite „sticlă solubilă", iar soluția lor în apă „sticlă lichidă".

13. Producția silicaților de Na și K atinge proporții foarte mari (se obțin multe sute de mii de tone anual), deoarece „sticla lichidă" se întrebuințează în diferite ramuri ale industriei, de hârtie, de săpun, de mătase, etc. Ea se întrebuințează și pentru prepararea cleiurilor rezistente la foc, pentru bandaje chirurgicale la fracturile osoase, etc. Deoarece obiectele de lemn sau din alte materiale, când sunt îmbibate cu „sticlă lichidă", se aprind foarte greu, materialele utilizate pentru confecționarea decorurilor teatrale se îmbibă cu această soluție.

14. Un cleiu simplu din punct de vedere al compoziției și care se întrebuințează la lipitul sticlei și al porțelanului, se poate obține prin amestecare de cretă înmuiată într'o soluție concentrată de „sticlă lichidă" până la obținerea unui aluat consistent. Acesta se întărește după un timp destul de scurt într'o masă rezistentă de culoare albă. Un cleiu care se întărește foarte repede și care se obține prin amestecarea de ciment cu sticlă lichidă, se întrebuințează pentru lipitul pietrelor.

Deoarece acidul silicic este un acid extrem de slab, soluția de „sticlă lichidă" are în urma hidrolizei o reacție bazică, iar silicații unor baze slabe (de exemplu ai amoniului) hidrolizează în întregime în soluție. Din această cauză, din soluțiile sărurilor sale acidul silicic este scos cu ajutorul altor acizi (printre alții și de către acidul carbonic).

In timp ce în soluție acidul carbonic dislocă acidul silicic din sărurile acestuia, prin încălzire la temperaturi înalte, după cum s'a și arătat mai sus, intervine fenomenul invers. Primul sens este condiționat de tăria mai redusă (gradul de disociere) a acidului silicic, iar al doilea de o volatilizare a lui mai slabă prin încălzire. Deoarece o serie de acizi, se pot deosebi mult, după volatilitatea lor relativă, de o aceeași serie de acizi luați după tăria lor, reacția merge într'un sens, iar prin încălzire în alt sens, lucru care reiese din schema de mai jos :

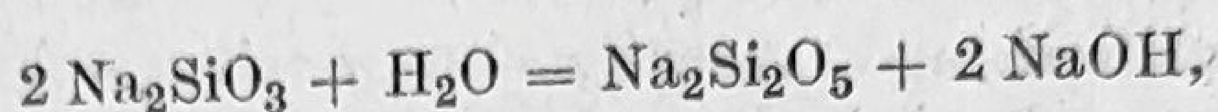


Acidul silicic în stare liberă este în mod practic insolubil în apă (sub formă

de soluție adevărată). Totuși, el formează extrem de ușor soluții coloidale și de aceea el precipită numai parțial. Precipitatul este incolor, iar compoziția lui corespunde formulei simple H_2SiO_3 (adică $SiO_2 \cdot H_2O$) în formă mai generală $x SiO_2 \cdot yH_2O$ cu valori pentru x și y ce depind de condițiile precipitării. Atunci când $x > 1$ se obțin diverși *acizi polisilicici*, ale căror săruri se întâlnesc în natură sub formă de minerale.

15. In „sticla solubilă" întâlnim, pe lângă sărurile acidului *metasilicic* (H_2SiO_3) și sărurile acidului *dimetasilicic* ($H_2Si_2O_5$). E posibil ca trecerea treptată a acestora din urmă (cu pierderea unei molecule de SiO_2) în metasilicații simpli, să condiționeze schimbările care se petrec în soluțiile „de sticlă lichidă" (turburare, iar câteodată solidificarea întregii substanțe într'o masă compactă), fenomen care se observă de obiceiu după o vreme îndelungată.

16. Hidroliza sărurilor bazice ale acidului silicic dă naștere la dimetasilicați, de exemplu după ecuația:



$$2\,Na_2SiO_3 + H_2O = Na_2Si_2O_5 + 2\,NaOH,$$

remarcând că într'o soluție normală hidrolizează 14%, într'una de 0,1 *n*, 28%, iar într'o soluție de 0,01 *n*, 32%. Hidroliza dimetasilicaților respectivi are loc cu mult mai încet. Astfel, într'o soluție normală, hidrolizează abia 2,4%, iar într'o soluție de 0,1 *n*, 6%.

17. Partea disolvată a acidului silicic disociază foarte slab ($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$). Dintre diferitele ei forme hidratate (care corespund diferitelor valori pentru x și y din formula generală amintită mai sus), se cunosc numai următorii compuși mai mult sau mai puțin determinați: acidul *metasilicic* H_2SiO_3 ($x = 1$, $y = 1$), acidul *dimetasilicic* $H_2Si_2O_5$ ($x = 2$, $y = 1$), acidul *ortosilicic* H_4SiO_4 ($x = 1$, $y = 2$) și acizii având formulele generale $H_6Si_2O_7$ ($x = 2$, $y = 3$) și $H_{10}Si_2O_9$ ($x = 2$, $y = 5$). Formele hidratate care au o altă compoziție, nu reprezintă probabil altceva decât un amestec din acizii mai sus enumerați, cât și cu particule de SiO_2 sau de apă.

18. Cu toate că hidrații bioxidului de siliciu (silicei) cu un conținut de peste 2,5 H_2O la fiecare moleculă de SiO_2 nu există probabil în stare liberă, multe dintre sărurile lor sunt cunoscute. Printre altele, au fost obținuți derivații complecși ai hidratului $SiO_2 \cdot 4\,H_2O$, în care oxigenul a fost înlocuit prin radicalii Mo_2O_7, W_2O_7 și altele. Aceste combinații se dovedesc a fi săruri de tipul acizilor *heteropolisilicici*, de exemplu $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ analoage derivaților respectivi ai fosforului și arsenului.

19. Hidrații naturali ai bioxidului de siliciu cu un conținut de $x \gg y$ se întâlnesc sub formă de compuși anorganici ca: *opalul*, *cremenea* și alte minerale, tot așa și resturile scoicilor viețuitoarelor marine minuscule, ce au trăit odinioară, se găsesc sub forma de *diatomit* (piatra ponce). Din cauză că aceste substanțe sunt foarte poroase, ele își găsesc întrebuințare în industrie la fabricarea dinamitei, cât și la confecționarea unor materiale izolatoare, precum și pentru ambalaj. Bioxidul de siliciu este unul din mineralele cele mai importante din punct de vedere al istoriei umanității, deoarece el a fost materialul de bază care a servit la confecționarea uneltelor de lucru în epoca de piatră, pentru ca apoi în decursul a multor veacuri, de acest mineral să fie legată problema obținerii focului.

Sărurile acidului silicic sunt bine cunoscute în formele lor hidratate, având cele mai difeirite valori pentru x și y. Produșii substituirii complete sau parțiale a hidrogenului din ele prin diferite metale sunt așa numiții *silicați simpli naturali*. Cu mult mai numeroși în natură sunt *silicații complecși* ce provin mai ales din acizii cu următoarea formulă generală $xE_2O_3 \cdot ySiO_2\; zH_2O$, în care E = Al, Fe, Cr, etc. Compușii cei mai importanți ce aparțin acestui tip sunt *aluminosilicații* (E = Al), ce aparțin grupei mineralelor de feldspat, mineral care constitue mai mult de jumătate din greutatea întregii scoarțe

pământeşti. Amintim mai jos 3 dintre mineralele cele mai importante ale acestei grupe:

ortoclaz	$K_2Al_2Si_6O_{16}$	sau	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$
albit	$Na_2Al_2Si_6O_{16}$	sau	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$
anortit	$CaAl_2Si_2O_8$	sau	$CaO.Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$

20. După tipul bioxidului de siliciu hidratat, silicaţii simpli se împart în *metasilicaţi* (derivând din H_2SiO_3), *ortosilicaţi* (derivaţii H_4SiO_4) şi *silicaţi*, în care x şi y se găsesc în diferite raporturi. Ca exemple din cei mai simpli silicaţi pot fi amintite aici minerale ca: *enstatitul* ($MgSiO_3$), *wilemitul* (Zn_2SiO_4) şi *serpentinul* ($Mg_3H_4Si_2O_9$), ce corespund hidratului de compoziţie $2\ SiO_2\ 5 \cdot H_2O$. Printre silicaţii simpli pot fi amintiţi şi următoarele minerale, care au o mare importanţă industrială: *asbestul* ($E_3CaSi_4O_{12}$ sau $3\ EO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$, în care E = Mg şi Fe în proporţie diferită) şi talcul ($Mg_3H_2Si_4O_{12}$ sau $3\ MgO \cdot H_2O \cdot 4SiO_2$).

Printre *aluminosilicaţii* cei mai răspândiţi trebue să amintim mineralele din grupa *micei*, de exemplu *moscovitul* (mică de potasiu) $E_4H_4Al_6Si_6O_{25}$ sau $2\ E_2O\ .\ 2\ H_2O\ .\ 3\ Al_2O_3\ .\ 6\ SiO_2$, în care E = K şi Na în proporţii diferite (şi variabile). O mare importanţă chimică a căpătat în ultima vreme aluminosilicatul „*nefelin*" ($E_8Al_8Si_9O_{34}$ sau $4\ E_2O\ .\ 4\ Al_2O_3\ .\ 9\ SiO_2$, în care E = Na şi K în proporţii variabile şi care se găsesc în masive compacte în peninsula Colsc din U.R.S.S.

Rocele magmatice care s'au format la origine prin răcirea scoarţei pământeşti reprezintă de cele mai multe ori un amestec de minerale diferite, fapt care se constată chiar prin aspectul lor. De exemplu roca eruptivă foarte împrăştiată — *granitul* — reprezintă un amestec de cristale de cuarţ, de feldspat şi de mică, în care conţinutul total de SiO_2 se ridică la cca 70%.

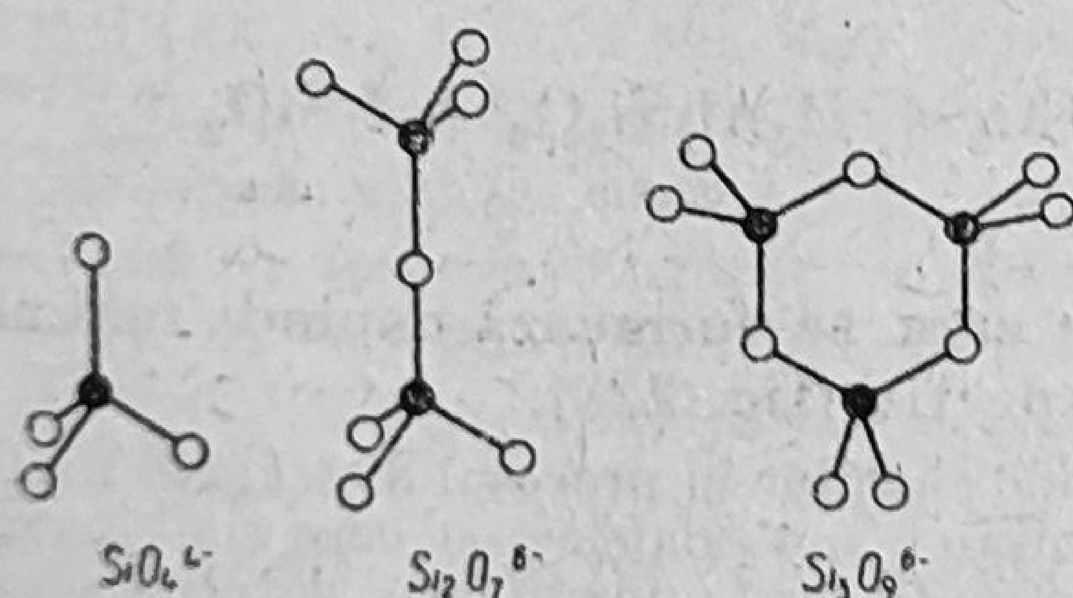


Fig. 226. — Structura celor mai simpli anioni de silicaţi.

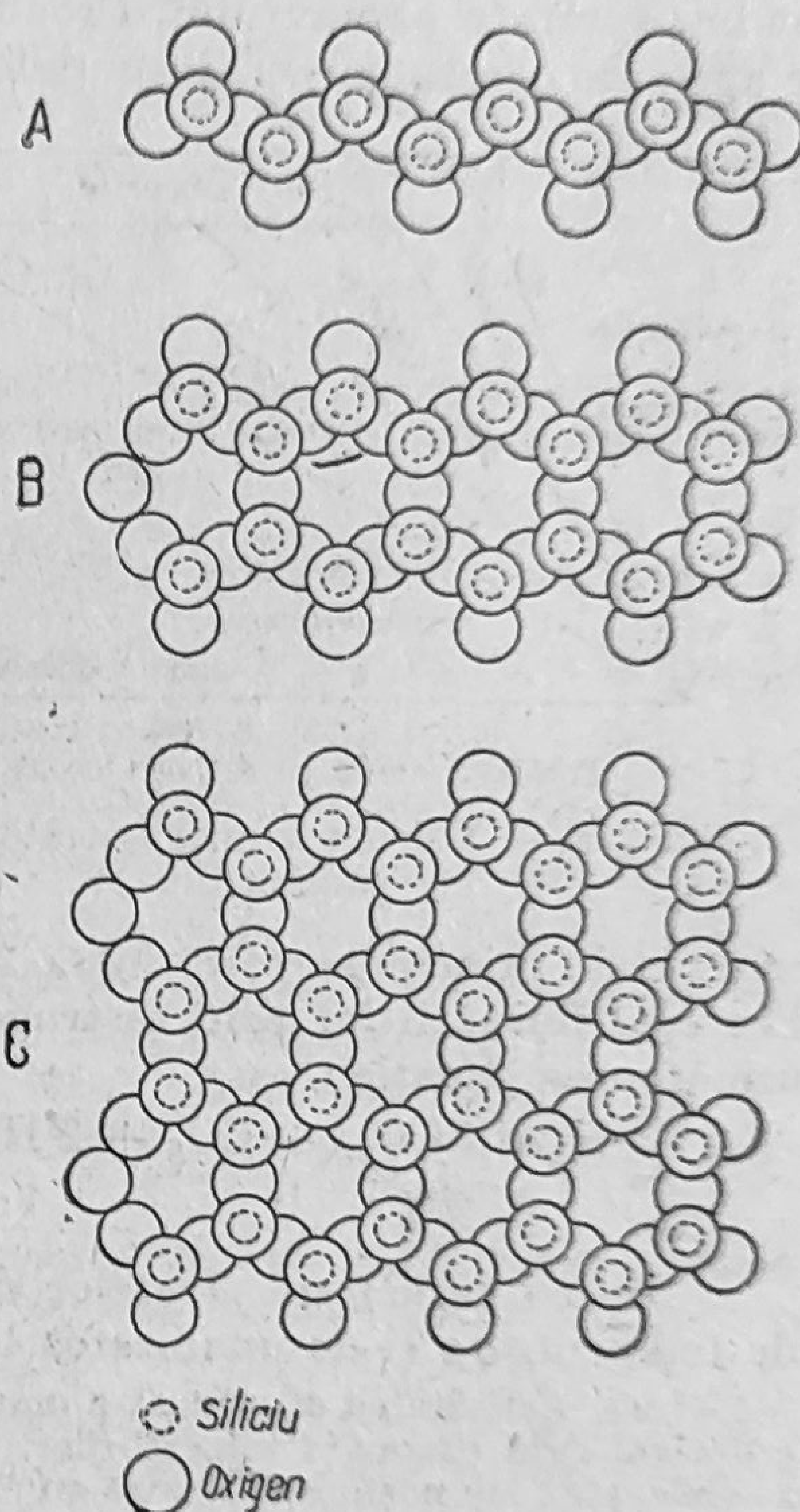


Fig. 227. — Schema structurilor silicaţilor complecşi.

21. In prezent structura în spaţiu a silicaţilor este studiată cu ajutorul razelor Röntgen. Astfel s'a văzut că toate structurile cercetate au putut fi clasificate într'un număr foarte mic de tipuri, ce se deosebesc unele de altele prin caracterul ansamblului de ioni de formă tetraedrică de SiO_4^{4-}.

Primele 3 tipuri conţin cei mai simpli anioni de silicaţi. După cum reiese din fig. 226, de aici fac parte toate cazurile când nodurile (vârfurile) reţelei spaţiale, sunt ocupate de ioni individuali de SiO_4^{4-}. Cel de al doilea tip se caracterizează prin prezenţa ionilor de

$Si_2O_7^{6-}$ în nodurile reţelei (ca rezultat al împreunării a 2 tetraedri de SiO_4^{4-} cu un singur unghiu comun), cel de al treilea tip prin prezenţa în nodurile reţelei a ionilor ciclici de $Si_3O_9^{6-}$ (format din 3 tetraedri de SiO_4^{4-} cu 2 unghiuri comune la fiecare din ele).

Cele 3 tipuri de structuri ale silicaţilor care urmează după acestea, pot fi denumite tipuri complexe, deoarece se compun dintr'un număr teoretic infinit de mare de tetraedri de SiO_4^{4-}. Un astfel de ansamblu (fig. 227) poate să aibă caracterul unui lanţ simplu *A*, a unui lanţ dublu *B* sau al unei feţe nelimitate *C*. In sfârşit, ultimul tip reprezintă o structură similară, însă de data aceasta ternară. In toate reţelele complexe, o parte din ionii Si^{4+} pot fi înlocuiţi prin ioni Al^{3+}, etc., iar o parte din ionii O^{2-} prin ioni OH^-, etc. Afară de aceasta, o parte din ionii (K^+, Na^+, etc.), care intră în compoziţia silicatului, pot fi dispuşi între lanţuri sau feţe cât şi în intervalele structurii ternare.

Sub influenţa diferiţilor factori din natură, mai ales sub aceea a bioxidului de carbon şi a apei, silicaţii naturali, aluminosilicaţii, etc., se distrug treptat la suprafaţa pământului. Produsele solubile ale acestei distrugeri sunt duse de ape spre ocean, iar cele insolubile rămân în parte pe loc şi în parte se depun în albiile râurilor. Unul din cele mai răspândite produse insolubile ale acestei distrugeri este aluminosilicatul, denumit *cuarţ* (SiO_2) care se depune sub formă de nisip şi alt produs destul de răspândit, *caolinul* ($H_4Al_2Si_2O_9$ sau $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$) tot insolubil şi care reprezintă substanţa de bază a lutului obişnuit (colorat într'o nuanţă cafenie roşcată din cauza urmelor de oxid de fier), iar într'o stare mai pură formează câteodată straturi de argilă albă. Nisipul şi lutul sunt părţile minerale cele mai principale care intră în compoziţia tuturor felurilor de pământ. Procesul formării lor prin distrugerea aluminosilicatului poate fi redat prin următoarea ecuaţie:

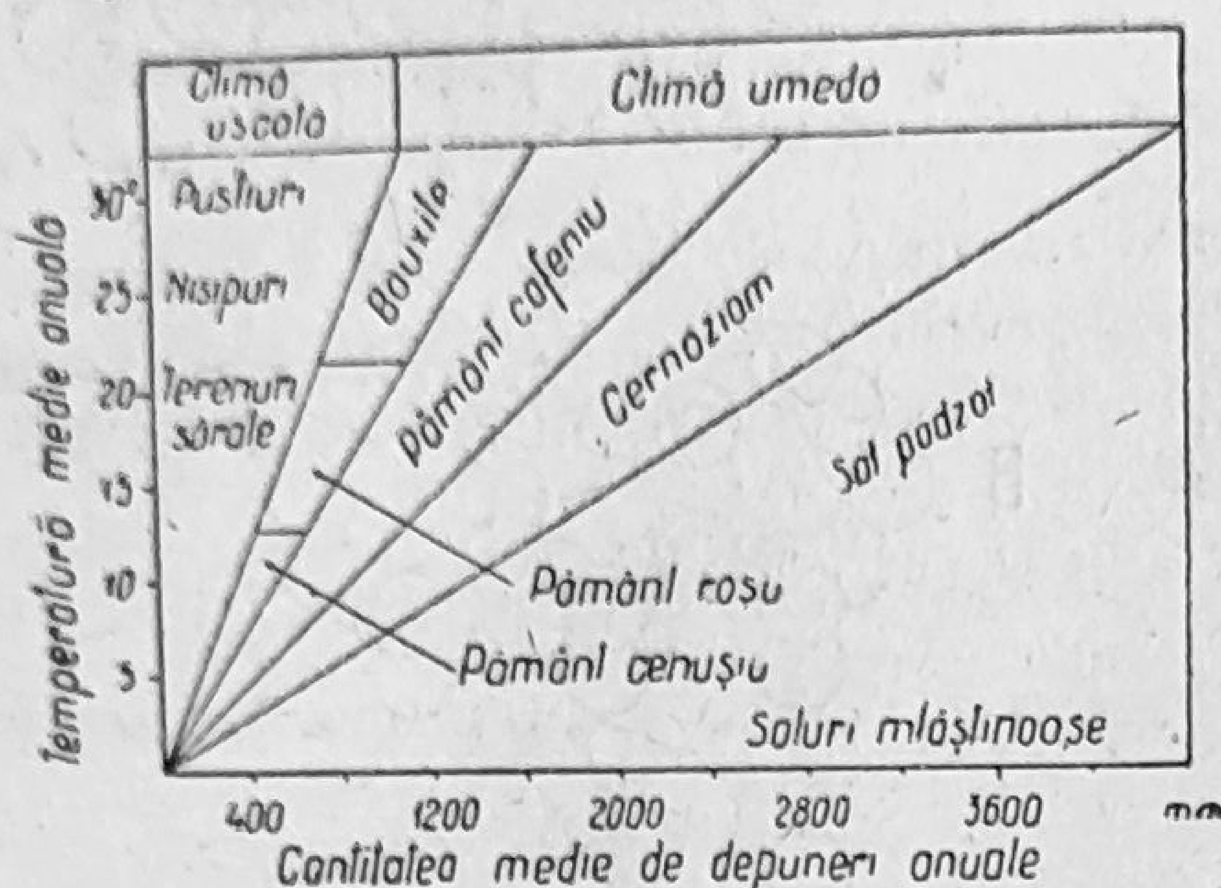
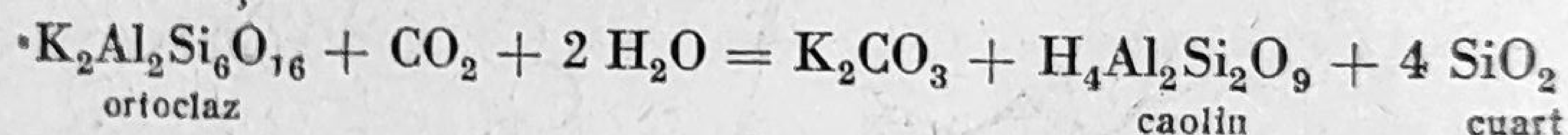


Fig. 228. — Schema formării stratelor de pământ.



$$\underset{\text{ortoclaz}}{K_2Al_2Si_6O_{16}} + CO_2 + 2\,H_2O = K_2CO_3 + \underset{\text{caolin}}{H_4Al_2Si_2O_9} + 4\,\underset{\text{cuarţ}}{SiO_2}$$

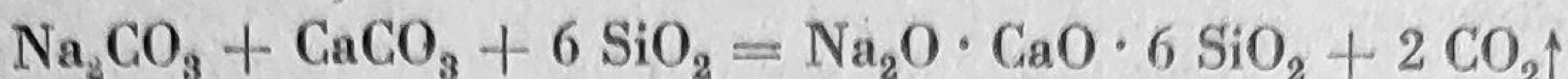
Insuşi caracterul stratelor de pământ care se formează depinde mai ales de temperatura şi de umiditatea locului respectiv (fig. 228).

22. Activitatea conştientă a omului intervine simţitor în procesul distrugerii rocelor eruptive. Prin extracţia minereurilor, prin fărâmiţarea materialelor cu care sunt pavate şoselele, etc., iau naştere în fiecare an cantităţi imense de praf mineral, care datorită suprafeţii sale mari, se pretează foarte uşor la o descompunere chimică.

Dintre silicaţii insolubili care se obţin în mod artificial un loc de seamă îl ocupă *sticla*. Compoziţia sticlei „obişnuite" este redată de formula: $Na_2CaSi_6O_{14}$ sau $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$. O compoziţie foarte asemănătoare o are sticla obişnuită de geam. Prin înlocuirea parţială a Na, Ca şi Si, prin alte elemente, se pot obţine diferite varietăţi de sticlă specială, care se caracterizează prin anumite calităţi necesare pentru scopuri practice determinate.

Printre materiile prime principale ale industriei sticlei se numără soda,

piatra de var și nisipul. Procesul formării sticlei „obișnuite" poate fi redat prin următoarea ecuație :



$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2 + 2\,CO_2\uparrow$$

Amestecul de materii prime este încălzit în cuptoare speciale, astfel încât să nu se producă dela început topirea lor completă, în scopul de se da posibilitate gazelor ce se produc în reacție să difuzeze. După aceea, temperatura cuptorului se ridică până la aproximativ 1300^0 sub care se ține masa topită până la eliminarea definitivă a gazelòr, după care această masă poate să fie trecută mai departe pentru prelucrare.

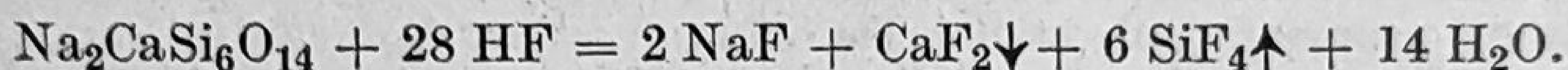
Cu toate că sticla este practic total insolubilă în apă, totuși aceasta o descompune în parte la suprafață spălând din ea mai ales Na_2O (și K_2O). In mod analog acționează asupra sticlei și acizii (afară de HF), dar dacă sticla se găsește un timp oarecare în contact cu apa sau cu acizii, ea nu mai este practic descompusă de aceștia. Dimpotrivă, dacă conținutul de SiO_2 depășește cu mult procentajul celorlalte materii, acțiunea bazelor asupra sticlei capătă un caracter de lungă durată. De aceea, bazele lichide care sunt păstrate în vase de sticlă conțin întotdeauna mai multe sau mai puține urme de silicați solubili.

23. La fabricarea sticlei soda poate fi înlocuită în multe cazuri printr'un produs cu mult mai ieftin, sulfatul de sodiu. In acest caz, în amestecul inițial se adaogă praf de cărbune și reacția decurge conform ecuației :



$$Na_2SO_4 + C + CaCO_3 + 6\,SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2 + CO\uparrow + SO_2\uparrow + CO_2\uparrow$$

24. Reacția dintre sticla „obișnuită" și HF poate fi redată prin următoarea ecuație :



$$Na_2CaSi_6O_{14} + 28\,HF = 2\,NaF + CaF_2\downarrow + 6\,SiF_4\uparrow + 14\,H_2O.$$

In mod analog decurge și procesul acțiunii acidului fluorhidric asupra altor feluri de sticlă cât și asupra silicaților naturali. Cei mai apropiați silicați din punct de vedere al caracterului lor general sticlos, sunt unele lave vulcanice. Printre acestea se numără *andezitul*, material important la acizi, care se găsește în regiunea Cazbec și care se caracterizează prin următoarea compoziție chimică aproximativă : 64% SiO_2, 0,5% TiO_2, 17% Al_2O_3, 2,5% Fe_2O_3, 5% CaO, 2,5% MgO, 2,5% FeO, 4% Na_2O și 2% K_2O.

25. Compoziția unor varietăți de sticlă diferă foarte mult, după cum se poate vedea din datele de mai jos.

Sticla de Jena și „Pirex" se caracterizează printr'o foarte mare rezistență față de apă și acizi, ca și printr'un coeficient foarte mic de dilatare (mai ales „Pirex"-ul), din care cauză el rezistă bine la încălzire. Din aceste două sorturi este constituită sticlăria de bună calitate pentru laboratoarele chimice. Deoarece sticla „Pirex" mai prezintă și o rezistență mecanică mare, ea servește și la confecționarea unor obiecte casnice (ceainicuri, vase de gătit, tigăi, etc.), cât și vase în care au loc procese chimice de proporții industriale. Din cauza coeficientului redus de dilatare, aceste vase, spre deosebire de vasele obișnuite de sticlă, pot fi încălzite direct deasupra flăcării. Sticla „Pirex" este cu mult mai rezistentă la acțiunile mecanice și la încălzire decât sticla de Jena, însă în ceea ce privește rezistența la acțiunea bazelor nu o poate întrece.

Vata de sticlă este un material foarte bun pentru izolare termică. Din fire de sticlă foarte subțiri, care se obțin cu ajutorul unor mașini speciale, se confecționează în prezent țesături care folosesc pentru o serie de scopuri tehnice, cât și pentru confecționarea de îmbrăcăminte de protecție.

Felul sticlei	Compoziția chimică (% după greutate)											
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	MgO	ZnO	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	B_2O_3	As_2O_5
Obișnuită	75,5	12,9	—	11,6	—	—	—	—	—	—	—	—
De geam	74,9	16,7	—	7,6	—	—	—	—	0,8		—	—
De butelii (verzuie)	66,0	2,8	2,8	22,9	—	—	—	—	2,7	2,8	—	—
Becuri electrice	69,6	10,6	5,7	,9	—	—	—	10,2	—	—	—	—
De vată	69,6	12,3	3,5	5,7	—	2,4	—	—	4,3	0,3	1,9	—
Sticlă pt. sulfat	68,4	9,4	7,1	8,5	—	—	—	—	3,9	—	2,7	—
De Jena	6 ,3	—	—	—	12,0	—	4,2	—	3,5	—	15,0	—
Pirex	80,4	4,4	0,2	0,3	—	0,1	—	—	2,0	0,2	11,7	0,7

26. In afară de materialele pure care intră în compoziția celor mai multe feluri de sticlă, de multe ori se întâmplă să apelăm și la altele. Unele dintre acestea strecoară odată cu materiile prime, și alte materii, dar altele se adaogă în mod voluntar în scopul de a da sticlei anumite calități speciale. Dintre impuritățile ce constitue prima categorie, cel mai important rol îl joacă compușii fierului bivalent, care colorează sticla în verde. Pentru anihilarea acestui efect se adaogă de obiceiu cantități mici de MnO_2, obținându-se astfel o decolorare a sticlei, deoarece silicații de Fe și Mn trivalenți astfel obținuți, prezintă culori complementare (galben și violet). In locul bioxidului de mangan se întrebuințează și Se, ale cărui soluții în sticlă au o culoare roză, care este complementară pentru culoarea verde, rezultată de pe urma impurităților de fier bivalent.

Câteodată se introduc anumite ingrediente pentru obținerea unei sticle de o anumită culoare. Astfel sunt compușii de cobalt, ce o colorează în albastru, Cr_2O_3 în verde viu, compușii Mn în violet ș.a.m.d. Sticla colorată se întrebuințează printre altele în tratamentul unor boli: s'a stabilit, de exemplu, că albastrul este foarte eficace contra unor boli de nervi. In alte cazuri, prin introducerea unor ingrediente speciale, obținem o schimbare a unor anumite proprietăți ale sticlei. De exemplu sticla care conține oxizi de vanadiu nu lasă să treacă prin ea razele ultraviolete.

Acestea sunt în cea mai mare parte oprite și de sticla obișnuită de geam, ceea ce constitue una din deficiențele mari ale sticlei, deoarece razele ultraviolete distrug bacteriile dăunătoare și în același timp au o acțiune binefăcătoare asupra activității organismului omenesc. De aceea, o mare importanță igienică ar avea-o înlocuirea sticlei obișnuite (cât și a sticlei pentru becuri electrice), cu o sticlă prin care să treacă razele ultraviolete. Experiențe pentru obținerea unei astfel de sticle au și fost făcute. Rămâne numai ca să se perfecționeze fabricarea ei pe cale industrială.

27. O mare parte din obiectele de sticlă se obțin prin *suflare* aplicată asupra unor picături de diferite mărimi de sticlă lichidă. Aceste picături se culeg la capătul unei vergele speciale prin care se suflă. Pentru a obține o masă de sticlă de o anumită viscozitate, aceasta trebue răcită până la 700...800°. Suflarea se face ajutându-ne de anumite forme speciale sau chiar fără ele. In acest ultim caz, lucrătorul din industria sticlei — suflătorul de sticlă — trebue să fie un artist în genul său (fig. 229). In fig. 230 sunt arătate schematic diferitele etape (*1 — 4*) de suflare a sticlei (butelie), pornind dela picătura de sticlă culeasă dela început pe vârful vergelei. Munca grea și vătămătoare pentru sănătate a suflătorului de sticlă este înlocuită acum treptat prin mașini speciale de multe ori foarte complicate.

28. In sticla brusc răcită iau naștere tensiuni interioare puternice, din care cauză aceasta crapă ușor. De aceea, obiectele gata confecționate din sticlă, se introduc în cuptoare speciale, unde ele sunt răcite încet. Fiind un amestec de diferiți silicați răciți, sticla nu-i conține în formă cristalină atunci când este prelucrată în condiții obișnuite și de aceea ea rămâne transparentă. In sticla deja răcită, procesul de cristalizare merge într'atât de încet, încât rezultatele lui se pot observa numai la unele obiecte de sticlă din antichitate. Dacă însă încălzim sticla, fără a ajunge la punctul ei de topire și o menținem la această temperatură un timp mai îndelungat, ca rezultat al accelerării puternice a procesului de cristalizare se produce fenomenul de cristalizare distinctă a diferiților silicați și sticla devine opacă. La o astfel de metodă se recurge când se fabrică anumite obiecte de sticlă, mai ales

la confecționarea de sticle opace (lăptoase), în care caz se introduc în masa topită unele minerale ce cristalizează ușor prin răcire (apatit, criolit etc.).

29. Cu ajutorul razelor Röntgen s'a dovedit că substanțele de felul sticlei (ca și cele lichide), se deosebesc de cristale printr'o slabă regularitate în așezare a diferitelor elemente ale rețelei spațiale. In fig. 231 sunt redate schemele de structură cristalină (*A*) și sticloasă (*B*) pentru Al_2O_3. După cum reiese din aceste scheme, exagoanele care sunt caracteristice pentru rețeaua cristalină de Al_2O_3 nu-și mai păstrează exact forma lor în starea sticloasă, însă caracterul general al grupării particulelor este același ca și la cristale.

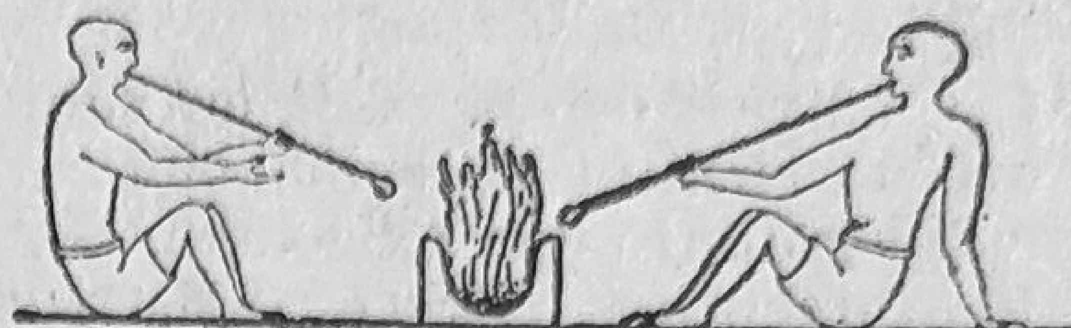


Fig. 229. — Suflători de sticlă în Egiptul antic (2000 ani înaintea erei noastre).

Schema structurii sticlei de silicat de sodiu arătată în fig. 232 ne dă o imagine asupra repartiției ionilor de metal în rețea: aceștia sunt împrăștiați în golurile pânzei de silicat fără nicio ordine. Deoarece în această rețea elementele structurale sunt așezate haotic, diferitele ei legături nu sunt la fel de stabile. De aceea sticla, spre deosebire de cristal, nu este caracterizată printr'o temperatură de topire anumită, ci se înmoaie treptat în cursul încălzirii.

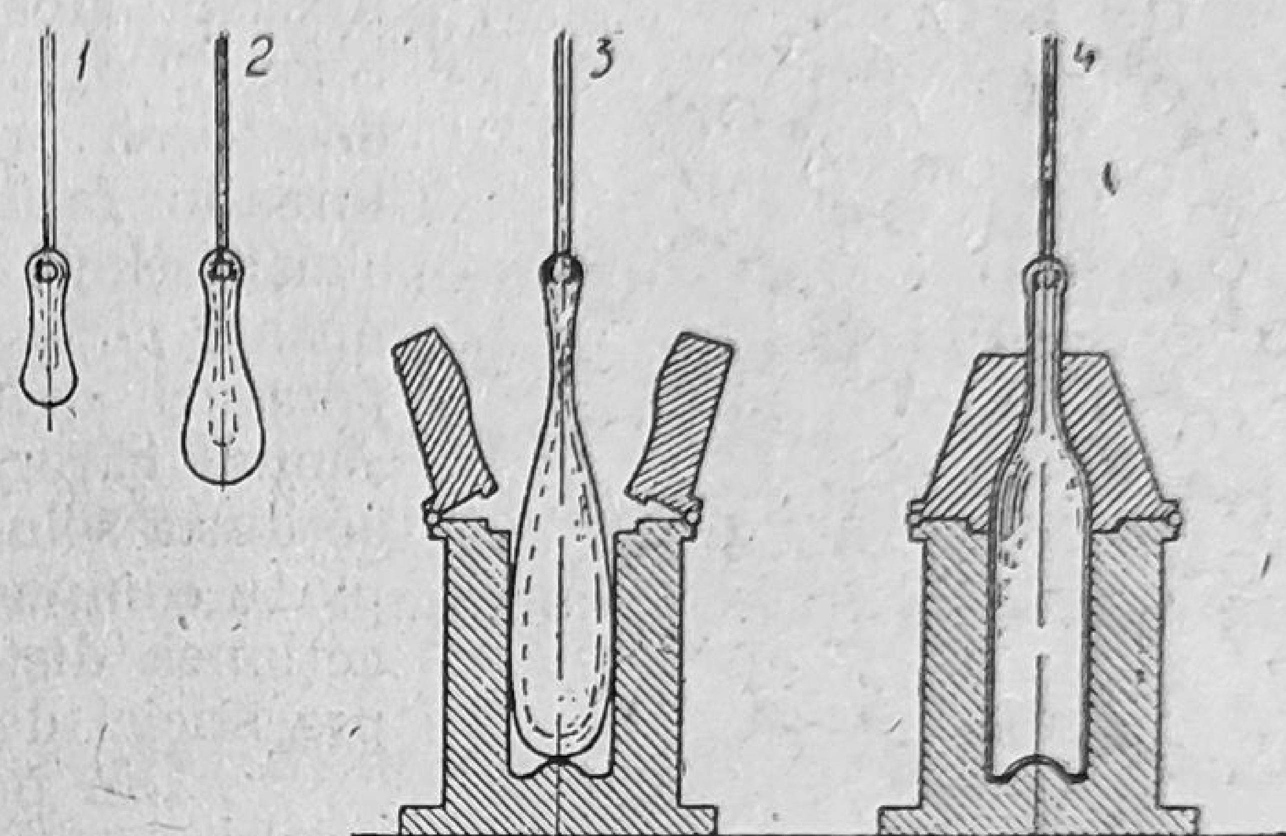


Fig. 230. — Diferite etape de suflare ale unei sticle.

30. Nu de mult s'a început fabricarea sticlei de cuarț, care din punct de vedere al compoziției chimice este aproape silice pură (SiO_2). Procesul de fabricare este în principiu destul de simplu, deoarece el se bazează pur și simplu pe topirea cuarțului (de obiceiu a cristalului de stâncă). Menținerea unei temperaturi destul de ridicate, necesare acestui proces, prezintă o serie de dificultăți de ordin tehnic, ceea ce determină costul ridicat al obiectelor de cuarț, întrebuințate mai ales în laboratoare.

Greutatea specifică a sticlei de cuarț este 2,20, adică mai mică decât aceea a tuturor varietăților de cristal ale bioxidului de siliciu. Conductibilitatea lui electrică este foarte mică în condiții normale, crescând însă prin încălzire. La o temperatură de peste 200°, prin sticla de cuarț încep să difuzeze hidrogenul și heliul, iar la peste 1000° și alte gaze. O

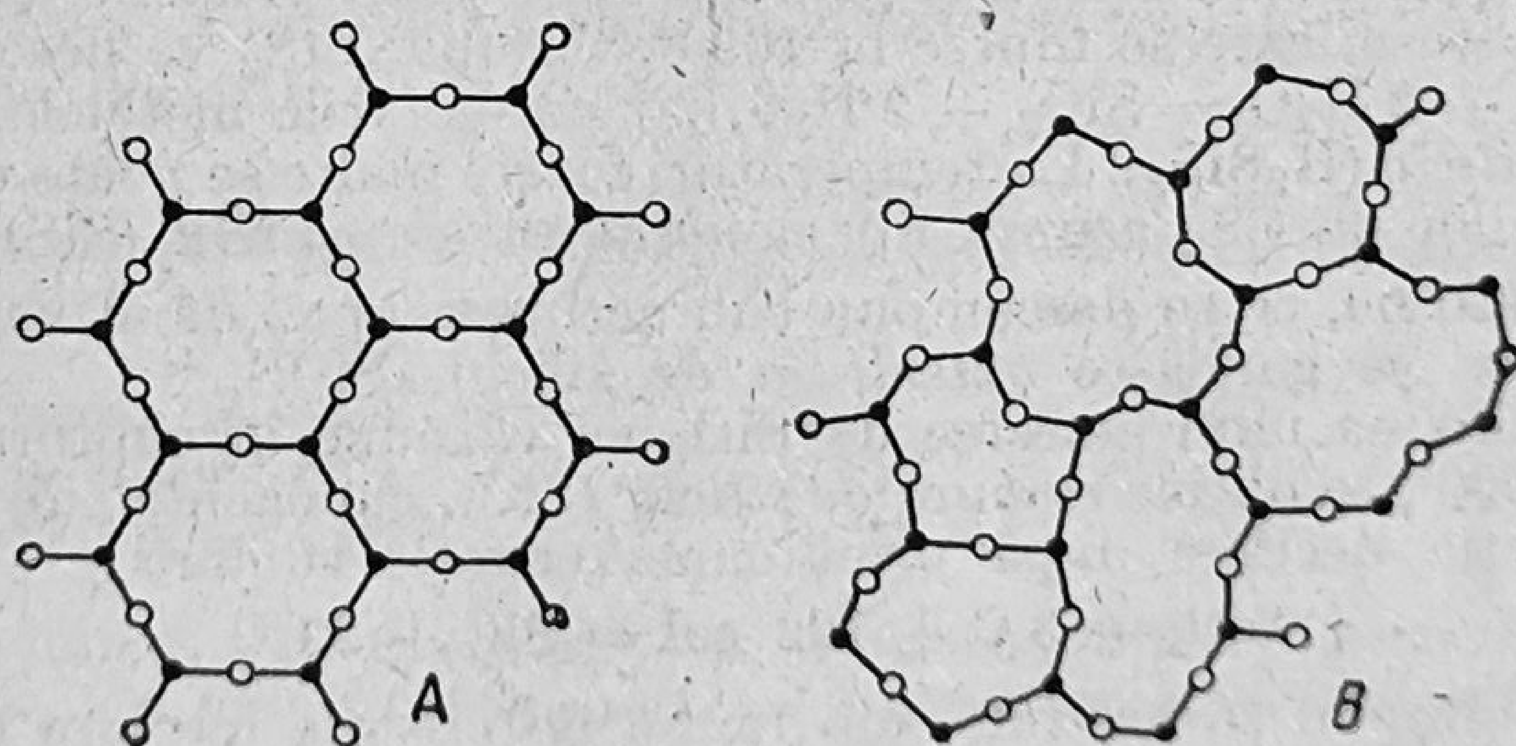


Fig. 231. — Schema structurii Al_2O_3 în stare cristalină (*A*) și în cea sticloasă (*B*).

caracteristică interesantă pentru cuarțul obținut prin topire constă în faptul că la el deformările elastice nu lasă nicio urmă, din care cauză sârmele și spiralele făcute din acest material sunt de neînlocuit în confecționarea unui număr mare de aparate de măsurat.

Cea mai prețioasă calitate a sticlei de cuarț, care o deosebește de aceea obișnuită, este coeficientul foarte mic de dilatare, aprox. de 15 ori mai mic decât cel al sticlei obișnuite. Datorită acestui fapt, vasele de cuarț suportă ușor, fără să se spargă, variațiile

brusce de temperatură : sticla de cuarț poate fi încălzită de exemplu până la roșu și imediat după aceea băgată în apă fără urmări. Pe de altă parte, sticla de cuarț nu reține aproape deloc razele ultraviolete și de aceea se întrebuințează la aparate pentru obținerea acestora. Cuarțul topit, colorat cu săruri de nichel, dă așa numita sticlă neagră, care absoarbe toate razele vizibile, lăsând să treacă însă cele ultraviolete. Apa și acizii (afară de HF și H_3PO_4) nu atacă deloc sticla de cuarț, în timp ce bazele o atacă destul de ușor. Sticla de cuarț mai prezintă un alt desavantaj : în comparație cu sticla obișnuită este foarte fragilă.

31. Compușii *peroxigenați* nu sunt caracteristici pentru siliciu, iar derivații peracizilor acestui element nu sunt cunoscuți. Totuși cunoaștem produșii în formă cristalină a combinațiilor dintre apa oxigenată, SiO_2 și sărurile acidului silicic, de exemplu cristalul hidratat de compoziție $Na_2SiO_3 \cdot 2\,H_2O_2 \cdot 2\,H_2O$. Această substanță se prezintă sub formă de praf alb, nehigroscopic, dar care se disolvă ușor în apă.

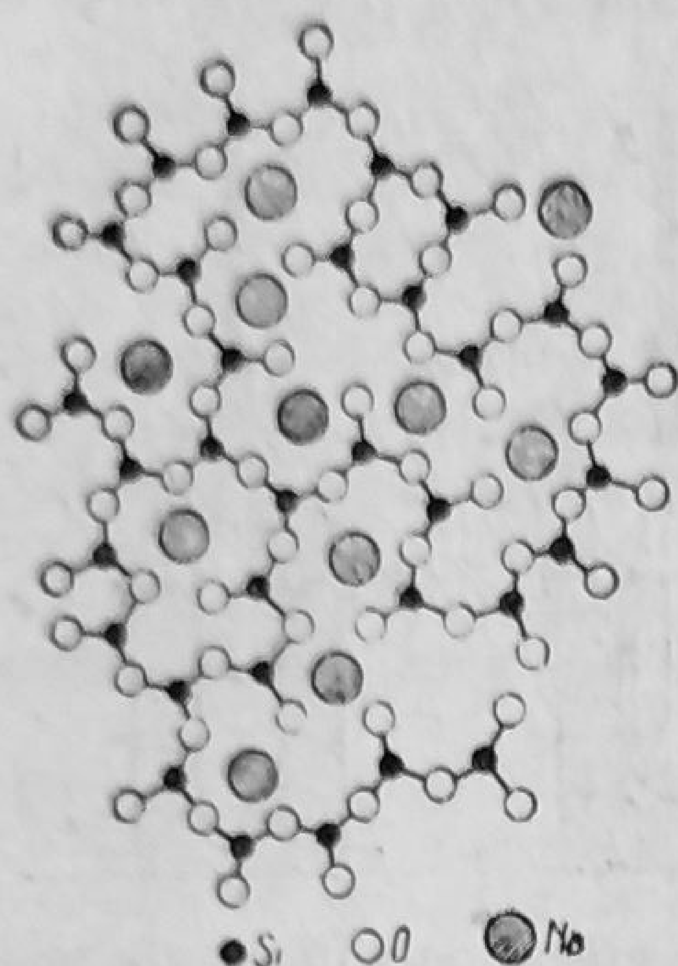


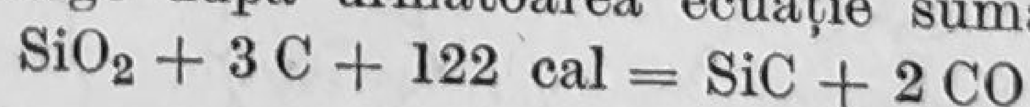
Fig. 232. — Schema structurii sticlei de silicat de sodă.

32. Pentru bioxidul de siliciu este foarte caracteristic compusul său cu pentaoxidul de fosfor $SiO_2 \cdot P_2O_5$. Această substanță se obține prin încălzirea amestecului celor 2 oxizi și se prezintă sub diferite forme, care se deosebesc prin structura lor cristalină și prin comportarea lor față de apă. Aceasta descompune acele forme care s'au obținut la temperaturi relativ joase (la cca 300°) și nu are nicio influență asupra compușilor obținuți la temperaturi înalte. Peste 1100° se obțin anumiți compuși asupra cărora nu acționează nici acidul fluorhidric. Prin acțiunea soluțiilor de H_3PO_4 asupra cuarțului, se obțin în parte compuși și la o temperatură joasă, ceea ce explică acțiunea distrugătoare pe care o are acidul fosforic asupra sticlei de cuarț.

Din punctul de vedere al structurii interne, acest compus nu a fost încă studiat. Probabil că trebue să-l considerăm drept metafosfat al ionului (SiO^{++}) *„silicil"*. Cu toate că alți derivați ai acestui presupus radical care să corespundă funcțiilor de bază ale bioxidului de siliciu nu sunt încă bine cunoscuți, totuși au fost obținuți sub formă de cristale incolore compuși, care au următoarea compoziție : $SSiCl_2$ (temperatură de topire 75°) și $SSiBr_2$ (temperatură de topire 93°), care pot fi considerați drept săruri ale *tiosiliciului* (SSi^{++}). Prin acțiunea apei, ambele combinații se descompun în H_2S, SiO_2 și acidul halogenat corespunzător.

33. Spre deosebire de compușii săi cu oxigenul, care sunt foarte răspândiți, compușii siliciului cu *sulful* nu se întâlnesc în natură. *Bisulfura de siliciu* (SiS_2) se obține prin topirea siliciului „amorf", cu un exces de sulf și prin sublimare sub presiune scăzută se formează niște ace albe, mătăsoase, care se topesc la 1090°. Cu apa, SiS_2 se descompune încet conform ecuației : $SiS_2 + 2\,H_2O = SiO_2 + 2\,H_2S$, iar cu sulfurile metalelor alcaline formează sărurile acidului *tiosilicic* (H_2SiS_3). La temperaturi foarte înalte se poate obține (de exemplu prin acțiunea vaporilor de CS_2 asupra Si), *monosulfura de siliciu* $(SiS)_x$, care se prezintă sub formă de ace galbene, ce se descompun sub acțiunea apei, dând naștere la H_2S și hidrogen. De asemenea se cunoaște *oxisulfura* de siliciu, SiOS.

34. Prin calcinarea unui amestec de SiO_2 cu cărbune în cuptorul electric până la o temperatură de 2000°, se obține *carbura de siliciu* (SiC), cunoacută sub denumirea uzuală de *carborund*. Reacția decurge după următoarea ecuație sumară :



$$SiO_2 + 3\,C + 122\ cal = SiC + 2\,CO$$

In stare pură, carborundul se prezintă sub formă de cristale incolore (prin încălzirea la o temperatură de peste 2200°, el se descompune în elemente), iar produsul tehnic datorită impurităților pe care le conține, este de obiceiu colorat mai închis. Dintre proprietățile acestui corp, cea mai importantă din punct de vedere practic este duritatea lui excesivă, care este numai cu puțin inferioară durității diamantului. In legătură cu aceasta, carborundul se întrebuințează în tehnică la prelucrarea materialelor dure. Astfel el servește ca încărcătură pentru discurile polizoarelor.

Din punct de vedere chimic, carborundul se caracterizează printr'o indiferență totală față de acizi (în afară de amestecul de HF și HNO_3 concentrat). Dimpotrivă, prin topirea

lui cu baze, în prezența aerului, el se descompune destul de ușor, dând naștere sărurilor acidului silicic și carbonic, conform ecuației:



$$SiC + 4\,KOH + 2\,O_2 = K_2SiO_3 + K_2CO_3 + 2\,H_2O$$

35. Carborundul se caracterizează printr'o conductibilitate electrică destul de mare și datorită acestui fapt, el este întrebuințat la fabricarea cuptoarelor electrice. In acest scop se face uz mai mult de materialul „*silită*", care se obține prin arderea la o temperatură de 1500° (în atmosferă de CO sau N_2) a unei mase formate dintr'un amestec de carborund de siliciu elementar și de glicerină. Această masă se caracterizează printr'o rezistență mecanică foarte mare, printr'o stabilitate chimică înaltă și printr'o conductibilitate electrică bună, rezistivitatea ei micșorându-se odată cu creșterea temperaturii.

36. *Nitrura de siliciu* (Si_3N_4) se obține prin acțiunea directă dintre siliciu și azot, numai la temperaturi foarte înalte, reacția fiind destul de exotermică (157 kcal/g mol). Nitrura de siliciu se prezintă sub formă de praf ușor, alb, care se topește la 1900°. Fierbând cu apa, el hidrolizează încet, obținându-se astfel SiO_2 și degajare de amoniac. Sunt de asemenea cunoscuți compușii analogi ai cianurii și ai cianamidei, cu următoarea compoziție: $Ca(SiN)_2$ și $CaSiN_2$, ce pot fi obținuți prin încălzirea siliciurii de calciu în atmosferă de azot.

Derivații *halogenați* ai siliciului de formulă generală $SiHal_4$ se pot obține prin acțiunea directă dintre cele 2 elemente $Si + 2\,Hal_2 = SiHal_4$. Fluorul reacționează energic chiar în condiții obișnuite, pe când ceilalți halogeni numai prin încălzire. Toți compușii halogenați $SiHal_4$ sunt incolori. Tetrafluorura de siliciu se prezintă în condiții obișnuite sub formă de gaz, $SiCl_4$ și $SiBr_4$ sunt lichizi, iar SiJ_4 este un corp solid.

Dintre proprietățile chimice ale halogenurilor de siliciu, cea mai caracteristică este proprietatea lor de a reacționa energic cu apa:



$$SiHal_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows SiO_2 + 4\,HHal.$$

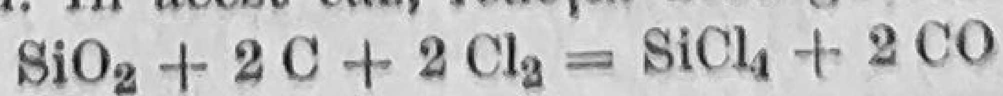
In cazul Cl, Br și J, echilibrul reacției este deplasat aproape total spre dreapta; dimpotrivă, în cazul F, reacția este simțitor reversibilă. Din cauza formării în timpul hidrolizei de particule solide de SiO_2 (mai exact $xSiO_2 \cdot yH_2O$) vaporii halogenurii de siliciu fumegă în aer umed. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea de $SiCl_4$ în timp de războiu, pentru producerea așa numitei „perdele de fum". De obiceiu, cu ajutorul unor aparate speciale, un flux de vapori de $SiCl_4$ se amestecă cu un curent de amoniac gazos, din care cauză fumul care se obține este cu mult mai gros, deoarece pe lângă SiO_2 se mai formează particule solide de NH_4Cl.

37. In tabela de mai jos sunt redate câteva constante ale acestor compuși:

Substanța	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiJ_4
Căldura de formare (kcal/g mol)	360	150	94	30
Temperatura de topire (°C)	−77	−68	+5	121
Temperatura de fierbere (°C)	−65	+57	153	290

Temperaturile de topire și de fierbere ale SiF_4 au putut fi determinate numai sub presiune ridicată, deoarece la temperatură obișnuită el distilă la − 96°. Cantități importante de SiF_4 se obțin în tehnică, sub formă de produs secundar al industriei superfosfaților. Tetrafluorura de siliciu este foarte otrăvitoare.

38. In industrie, halogenurile de siliciu (în mod practic numai $SiCl_4$) se obțin de obiceiu pornind nu dela Si în stare amorfă, ci prin acțiunea halogenilor asupra amestecului de SiO_2 și cărbune la roșu. In acest caz, reacția decurge conform ecuației:



$$SiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 = SiCl_4 + 2\,CO$$

Interesant de remarcat este faptul că viteza reacției depinde mult de tipul bioxidului de siliciu dela care se pornește (Budnicov și Creci, 1936).

39. Bromura și iodura de siliciu se pot obține cel mai ușor prin acțiunea dintre HBr sau HJ gazoși și vaporii de $SiCl_4$ prin încălzire. Dacă nu are loc o substituire completă, a clorului prin brom sau iod, atunci obținem halogenurile mixte ale siliciului, $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$, $SiCl_3J$, $SiBr_3J$, etc. Prin acțiunea dintre $SiCl_4$ și SiF_4 la temperatură ridicată, se pot obține în mod analog fluoroclorurile, $SiFCl_3$, SiF_2Cl_2, SiF_3Cl. Toți acești compuși sunt foarte apropiați din punct de vedere al proprietăților lor de halogenurile respective simple ale siliciului. Aceasta se aplică și *rodanurii de siliciu* $Si(SCN)_4$, care poate fi obținută prin acțiunea dintre $SiCl_4$ și $Pb(SCN)_2$ în soluție benzenică. Această substanță se prezintă sub formă de cristale incolore, care se descompun ușor sub influența apei. Ele se topesc la 144° și fierb la 314°. Cunoaștem de asemenea clorura de siliciu $(SiCl)_x$ a cărei coloare galbenă virează în portocaliu, la aproximativ 190°, revenind iarăși prin răcire la coloarea inițială.

40. Din punct de vedere chimic, dintre toate halogenurile siliciului cea mai bine studiată este $SiCl_4$. Reacția dintre acesta cu oxizii unor metale (prin încălzire) este analoagă cu reacția lui cu apa (în unele cazuri această reacție este foarte energică). De exemplu reacția cu Al_2O_3 decurge conform ecuației :

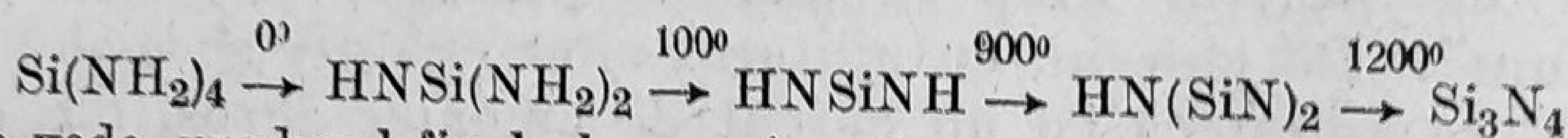


$$3\,SiCl_4 + 2\,Al_2O_3 = 3\,SiO_2 + 4\,AlCl_3$$

Inlocuirea clorului cu oxigen are loc și în reacția dintre $SiCl_4$ și oxizii câtorva metaloizi. De exemplu tetraclorura de siliciu transformă P_2O_5 în $POCl_3$, SO_3 în $S_2O_5Cl_2$. Dacă trecem un amestec de vapori de $SiCl_4$ și aer printr'un tub încălzit la roșu, obținem *oxiclorurile de siliciu*, substanțe incolore, volatile și puțin stabile, cu următoarea compoziție Si_2OCl_6, $Si_4O_4Cl_8$, etc. De asemenea ne sunt cunoscute oxibromurile, care se asemănă prin compoziție și proprietăți cu oxiclorurile. Unii dintre compușii cu siliciu ai fluorului se găsesc în natură. Din această grupă face parte mineralul cunoscut sub numele de *topaz*, $Al_2SiO_4(F, OH)_2$. Interesant de remarcat este faptul că $SiCl_4$ reacționează cu K, Na și metalele asemănătoare (dând naștere la KCl, etc. și siliciu amorf) numai la temperaturi foarte înalte, în timp ce pentru $SiBr_4$ și SiJ_4 reacția aceasta este cu mult mai energică. O proprietate specifică a SiJ_4 constă în faptul că vaporii săi încălziți se aprind foarte ușor în aer.

Atât $SiCl_4$ cât și analogii lui pot forma cu moleculele unor alte substanțe produși de adiție, ca de exemplu $SiF_4 \cdot 2\,NH_3$, $SiCl_4 \cdot 6\,NH_3$, $SiBr_4 \cdot 2\,NH_3$. Majoritatea unor astfel de combinații complexe ale siliciului sunt puțin stabile. O excepție importantă o formează o serie de derivați foarte stabili a SiF_4, despre care ne vom ocupa mai jos și sărurile acidului fluorhidric..

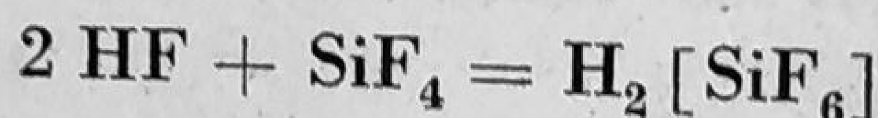
41. Prin acțiunea amoniacului lichid asupra $SiCl_4$, la $-50°$, se formează la început *tetramida de siliciu* $Si(NH_2)_4$, care încălzită poate da o serie de derivați nitrici ai acestui element, conform schemei :



$$Si(NH_2)_4 \xrightarrow{0°} HNSi(NH_2)_2 \xrightarrow{100°} HNSiNH \xrightarrow{900°} HN(SiN)_2 \xrightarrow{1200°} Si_3N_4$$

După cum se vede, produsul final al acestei serii este nitrura de siliciu amintită mai sus.

Prin acțiunea dintre SiF_4 și HF se obține *acidul silicofluorhidric*, care poate fi considerat ca un corp complex :



$$2\,HF + SiF_4 = H_2\,[SiF_6]$$

Dacă această reacție are loc în stare de vapori, atunci ea este simțitor reversibilă, deoarece încă dela temperatura obișnuită vaporii de H_2SiF_6 disociază în proporție de peste 50%. Dimpotrivă, în soluție apoasă, echilibrul reacției este deplasat spre dreapta.

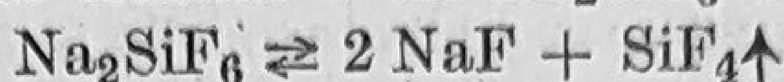
H_2SiF_6 în stare liberă este un acid bibazic, care din punct de vedere al tăriei se apropie de acidul sulfuric. Chiar în concentrații foarte mici el poate servi ca un desinfectant puternic, ceea ce determină și întrebuințarea sa în industrie (la fabricarea berei).

Majoritatea sărurilor de H_2SiF_6 (numite *fluorosilicați*) sunt incolore și se disolvă ușor în apă. Dintre derivații metalelor obișnuite cele mai greu solubile sunt sărurile de potasiu și mai ales cele de bariu.

42. Prin răcirea soluţiilor apoase concentrate de acid fluorosilicic se pot obţine cristale dure, incolore, de compoziţie $H_2SiF_6 \cdot 2\,H_2O$, care se topesc la $+\,19^\circ$. Acizii analogi acidului fluorosilicic cu alţi halogeni, de exemplu H_2SiHal_6 nu se formează. Acest fapt se datorează faptului că volumul ionului de fluor este cu mult mai mic în comparaţie cu cel al ionilor Cl^-, Br^- şi J^-. Pentru reacţiile arătate mai sus în care se formează H_2SiF_6 în soluţii apoase diluate, $K = [SiF_4][F']/[SiF_6''] = 7 \cdot 10^{-7}$ (Râss, 1946).

Fluorosilicaţii de Na şi Ba se întrebuinţează în cantităţi destul de mari în lupta contra dăunătorilor agriculturii. Primul se întrebuinţează de asemenea în cantităţi apreciabile la prepararea diferitelor emailuri. Fluorosilicaţii de Mg, Zn şi Al, uşor solubili, se întrebuinţează la construcţii (pentru impermeabilizarea suprafeţelor de ciment).

43. Prin încălzire la roşu, toţi fluorosilicaţii se descompun în SiF_4 şi fluorura metalului respectiv. Astfel, disocierea termică a lui Na_2SiF_6 după schema:



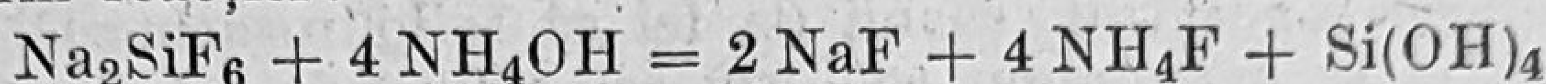
$$Na_2SiF_6 \rightleftarrows 2\,NaF + SiF_4\uparrow$$

începe să fie observată la cca 450°. In acelaşi mod se produce şi descompunerea fluorosilicaţilor disolvaţi în HF lichid. Reacţia decurge conform ecuaţiei:



$$Na_2SiF_6 + 2\,HF = 2\,NaHF_2 + SiF_4\uparrow$$

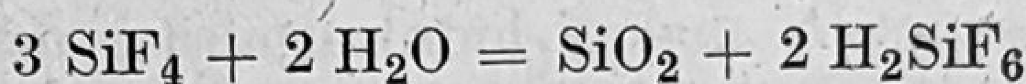
Prin acţiunea amoniacului fluorosilicaţii se descompun de asemenea, dând naştere acidului silicic, conform reacţiei:



$$Na_2SiF_6 + 4\,NH_4OH = 2\,NaF + 4\,NH_4F + Si(OH)_4$$

In mod analog decurge procesul şi prin acţiunea bazelor puternice (NaOH şi KOH), însă în cazul unui exces de hidrat, se obţine silicatul metalului respectiv şi din această cauză acidul silicic nu precipită.

44. Ca urmare a formării de H_2SiF_6 reacţia generală de hidroliză a halogenurilor de siliciu, amintită mai sus, este ceva mai complicată pentru SiF_4 şi poate fi redată prin următoarea ecuaţie:



$$3\,SiF_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 2\,H_2SiF_6$$

In acest fel se şi obţine acidul fluorosilicic. Acesta se poate obţine şi prin acţiunea acidului fluorhidric (în soluţie) asupra bioxidului de siliciu sau a sticlei; H_2SiF_6 el însuşi nu reacţionează cu SiO_2 sau cu sticla.

45. In afară de halogenurile cele mai simple $SiHal_4$ se mai cunosc şi derivaţii halogenaţi ai siliciului, care au formula generală Si_2Hal_6. Metoda obişnuită pentru obţinerea lor se bazează pe o reacţie la temperatură ridicată a vaporilor de $SiHal_4$ cu Si în stare amorfă. Această reacţie este reversibilă: $3\,SiHal_4 + Si \rightleftarrows 2\,Si_2Hal_6$. Halogenurile Si_2Hal_6 sunt substanţe incolore, lichide sau solide, care se descompun în apă, formând (la rece) acidul *silicooxalic*, care este foarte nestabil, după schema:



$$Si_2Hal_6 + 4\,H_2O = HOOSi - SiOOH + 6\,HHal$$

Pentru clor şi brom se cunosc compuşi de lanţuri cu mult mai lungi de atomi de siliciu, până la Si_6Cl_{14} şi Si_4Br_{10}.

Compuşii *hidrogenaţi* ai siliciului (*hidruri de siliciu* sau *silani*) se obţin amestecaţi unii cu alţii şi cu hidrogen prin acţiunea acidului clorhidric diluat asupra siliciurii de magneziu (Mg_2Si). Din punct de vedere al compoziţiei şi al formulei lor structurale hidrurile de siliciu (SiH_4, Si_2H_6 etc., inclusiv ultimul membru cunoscut, Si_6H_{14}) sunt perfect analogi cu hidrocarburile seriei omoloage a metanului. O mare asemănare se poate observa şi pe tărâmul proprietăţilor lor fizice: ca şi hidrocarburile, silanii sunt incolori, iar primii membri ai seriei omoloage sunt gazoşi în condiţii obişnuite, următorii fiind lichizi. Dimpotrivă, caracteristica chimică generală a celor 2 clase de combinaţii este cu totul diferită; spre deosebire de hidrocarburi care sunt foarte inerte, silanii sunt substanţe foarte active. Astfel, în aer ei se aprind uşor formând SiO_2 şi apă.

46. Stabilitatea silanilor descreşte pe măsura creşterii numărului de atomi de siliciu în moleculă. In aceeaşi direcţie se observă şi o scădere bruscă a cantităţii lor relative, care se obţine prin reacţia dintre Mg_2Si şi acid clorhidric sau cu soluţia de NH_4Br în amoniac

lichid (ceea ce produce un randament cu mult mai mare de silani). Printr'o răcire puternică a amestecului gazos şi printr'o distilare fracţionată în absenţa aerului, au fost obţinute diferitele hidruri de siliciu, ale căror constante sunt redate mai jos :

Substanţa	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Temperatura de fierbere (°C)	−112	−14	+53	107
Temperatura de topire (°C)	−185	−132	−117	−84

Toţi silanii au un miros caracteristic şi sunt substanţe foarte otrăvitoare. Prin încălzire, membrii superiori se descompun dând naştere la SiH_4, Si şi H_2. Prin încălzirea continuată a SiH_4 (aproximativ până la 400°), se produce descompunerea completă în siliciu şi hidrogen. Prin acţiunea oxidanţilor, silanii se distrug foarte uşor. Cu halogenii în stare liberă, ei reacţionează la fel ca şi hidrocarburile, aşa că are loc înlocuirea treptată a halogenului prin atomul de hidrogen. Cu acizii halogenilor (de exemplu HCl) şi în prezenţa unui catalizator ($AlCl_3$), se produce o reacţie similară (pentru care însă nu mai există o reacţie analoagă în chimia carbonului) de înlocuire a hidrogenului printr'un halogen, conform ecuaţiei :



$$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2$$

Cu acid sulfuric concentrat, silanii (la fel ca şi hidrocarburile) nu reacţionează. Prin acţiunea apei, ei se descompun conform ecuaţiei :



$$SiH_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,H_2$$

Dacă această reacţie are loc într'un vas de cuarţ perfect uscat, ea merge atât de încet, încât în mod practic nici nu se observă. In prezenţa unor urme de acid şi mai ales de bază reacţia se accelerează şi în condiţii obişnuite apa descompune într'un interval de 24 de ore cca 20% din cantitatea iniţială de SiH_4.

47. Dintre silanii *nesaturaţi*, analogi hidrocarburilor nesaturate, numai *polisilanul* $(SiH_2)_x$ este oarecum mai mult sau mai puţin studiat. El se formează prin descompunerea CaSi cu ajutorul acidului acetic şi se prezintă sub formă de substanţă solidă de coloare brună deschisă, aprinzându-se dela sine în aer.

48. Prin acţiunea vaporilor de SiH_3Cl (în exces) (temperatura de topire −118°, temperatura de fierbere − 39°) cu amoniacul, obţinem în condiţii obişnuite trisililamina



$$3\,SiH_3Cl + 4\,NH_3 = 3\,NH_4Cl + N(SiH_3)_3$$

lichid care se aprinde dela sine în aer (temperatura de solidificare −106°, temperatura de fierbere + 52°) şi care se descompune energic cu apa.

49. Dintre produşii substituirii parţiale a hidrogenului din silan cu halogenii, cel mai interesant este *silicocloroformul* ($SiHCl_3$). Acesta se poate obţine cel mai uşor cu ajutorul reacţiei dintre acidul clorhidric şi siliciul elementar, la 380°. Este un lichid incolor, foarte mobil, care fierbe la 32° şi se solidifică la −128°. Apa îl hidrolizează foarte uşor. Prin încălzire cu SnF_4 într'un tub închis, se obţine *silicofluoroformul* ($SiHF_3$), gaz incolor, care se lichefiază la −97° şi se solidifică la −131°. Se cunosc de asemenea compuşii $SiHBr_3$ (temperatura de fierbere 115°) şi $SiHJ_3$ (temperatura de topire 8°), care sunt lichizi în condiţii obişnuite.

50. Prin hidroliza compuşilor obţinuţi prin înlocuirea parţială a hidrogenului din hidrurile de siliciu cu halogeni, s'au obţinut o serie de derivaţi oxihidrogenaţi ai siliciului, care se numesc *siloxani* şi se caracterizează prin prezenţa în moleculă a unei grupe $\equiv Si - O - Si \equiv$. Ca şi eterii, siloxanii $(SiH_3)_2O$, $(Si_2H_5)_2O$, etc. sunt corpuri gazoase sau lichide incolore, ce se aprind uşor la aer şi sunt descompuse repede de către baze şi mai încet (cu formare de compuşi intermediari) de apă. Se cunoaşte o serie de derivaţi halogenaţi ai siloxanilor, cum şi produsele lor de înlocuire a hidrogenului lor prin radicali organici.

51. O serie întreagă de alţi compuşi oxihidrogenaţi ai siliciului se obţin din *siloxen* ($Si_6O_3H_6$), care se obţine prin acţiunea acidului clorhidric asupra siliciurii de calciu ($CaSi_2$). Spre deosebire de siloxan, siloxenul şi derivaţii lui sunt substanţe solide, având probabil o structură ciclică. Studiul acestora, cât şi al celorlalte combinaţii ale hidrogenului cu siliciul, care nu datează de multă vreme, întâmpină mari greutăţi experimentale (din cauza nestabilităţii marii majorităţi a acestora în raport cu aerul, apa şi în parte cu lumina), în schimb însă promit să ofere rezultate extrem de interesante din punct de vedere teoretic.

52. Pentru siliciu se cunoaşte un număr mare de diferite *combinaţii organice*, care se aseamănă în multe privinţe cu compuşii corespunzători ai carbonului. De exemplu atât esterul etilic al acidului ortosilicic, cât şi acel al acidului ortocarbonic [$Si(OC_2H_5)_4$ şi $C(OC_2H_5)_4$] sunt lichide incolore, care fierb la 160°, respectiv 158°. Prin fierberea primului în apă, se poate obţine soluţia coloidală de SiO_2, liberă de electrolit.

Compuşii silicoorganici sunt de regulă stabili în aer şi insolubili în apă, dar solubili în solvenţi organici. Aceşti compuşi joacă probabil un rol biologic important în viaţa regnului vegetal. In prezent ei încep să fie întrebuinţaţi în industria lacurilor şi a răşinilor sintetice. O proprietate interesantă a unora dintre aceşti produşi (siliconii) este indicele lor mare de viscozitate (adică într'un mare interval de temperatură ei nu-şi schimbă decât cu foarte puţin viscozitatea).

53. In tabela de mai jos sunt redate valorile pentru energii de legătură a siliciului cu diferiţi alţi atomi:

Legătura	Si-Si	Si-H	Si-O	Si-S	Si-C	Si-F	Si-Cl	Si-Br	Si-J
Energia legăturii (kcal/atom g) .	42	75	89	61	58	143	86	69	51

Spre deosebire de carbon (§ II), pentru siliciu, legăturile E-E şi E-H sunt mult mai puţin stabile.

54. O deosebire importantă dintre chimia siliciului şi chimia carbonului, se bazează mai întâiu de toate pe faptul că legătura Si-Si e relativ puţin stabilă: lanţurile formate din atomii de Si se rup cu mult mai uşor decât cele din atomii de carbon, mai ales dacă există posibilitatea formării unei legături, cea mai caracteristică fiind pentru siliciu aceea cu oxigenul. O consecinţă directă a acestui fapt este micşorarea simţitoare a numărului de compuşi stabili ai siliciului în raport cu cei ai carbonului. Acest fapt se reflectă la rândul său indirect asupra varietăţii relativ foarte mari a lumii organice şi minerale: în timp ce se consideră că numărul diferitelor organisme vii trece de un milion, referitor la mine-reuri noi cunoaştem numai cca 2000.

Marea stabilitate a legăturii Si-O influenţează toată chimia siliciului. Spre deosebire de carbon, pentru care singura formă hidratată a oxidului superior este acidul carbonic (H_2CO_3), care se descompune foarte uşor, pentru siliciu se cunoaşte o serie întreagă de derivaţi hidrataţi ai bioxidului de siliciu. Această diversitate a lor — silicaţii din natură — este determinată de stabilitatea legăturii Si-O-Si, care joacă în chimia siliciului un rol tot aşa de important ca şi acela pe care îl joacă legătura C-C în chimia organică. In stadiul actual al desvoltării ştiinţei, chimia siliciului nu este decât la începutul ei. In viitor, ea va forma probabil un obiect de studiu cu totul separat, tot atât de important pentru geologie ca şi chimia organică pentru biologie.

Sensul general al circuitului carbonului şi siliciului în natură nu este numai diferit, ci de-a-dreptul opus: pentru carbon este caracteristică transformarea treptată a bioxidului său în sărurile acidului carbonic, pe când pentru siliciu avem distrugerea treptată a sărurilor acizilor silicici (silicaţii naturali) cu formare de SiO_2 liber.

§ 5. **Coloizii.** Acidul silicic descris în paragraful precedent este reprezentantul tipic al substanţelor, care se caracterizează prin tendinţa bine reliefată de a forma soluţii coloidale. De aceea atunci când ea ia naştere din săruri prin acţiunea unor acizi mai tari, precipită de obiceiu numai o parte a hidratului format. Schimbând concentraţia soluţiei, putem alege astfel de condiţii încât precipitatul să nu se formeze deloc, tot acidul silicilic rămânând sub formă de soluţie coloidală.

1. Deosebirea ce există între o serie de proprietăţi a unor substanţe ca: zahărul, sărurile etc. pe de o parte şi cleiul, gelatina, cauciucul, pe de altă parte, bazată mai ales pe faptul că primii pot să formeze cristale, iar ceilalţi nu, a determinat împărţirea tuturor substanţelor în două clase: cristaloizi şi coloizi (dela cuvântul grecesc „kolla" — cleiu). Această împărţire s'a făcut din primele începuturi ale studiilor despre coloizi, adică în cel de al 60-lea an al veacului trecut.

In decursul vremurilor s'a stabilit că nu există „cristaloizi" şi „coloizi" ca atare, ci că una şi aceeaşi substanţă poate să fie obţinută în stare cristaloidă sau coloidală, în funcţie de condiţii. De exemplu săpunul dă în apă o soluţie coloidală, iar în alcool o soluţie

adevărată. Chiar dintr'un cristaloid atât de tipic ca sarea de bucătărie se poate obține o soluție coloidală, dacă întrebuințăm ca mediu benzolul. Tot astfel se pot obține soluții coloidale din toate celelalte substanțe, atunci când condițiile sunt bine alese. Pe de altă parte, dacă până acum nu s'au putut transforma în cristale foarte mulți coloizi tipici, totuși, printr'o schimbare corespunzătoare a condițiilor s'au putut cristaliza o mare parte. Astfel, dacă vorbim despre coloizi nu mai înțelegem astăzi o clasă deosebită de substanțe, ci o stare specială a substanțelor, care se caracterizează în primul rând prin dimensiuni bine determinate ale particulelor lor.

După cum s'a amintit mai înainte (V, § 1), din punct de vedere al dimensiunilor particulelor, soluțiile coloidale se situează între precipitate și soluțiile moleculare. Superficial vorbind, substanțe în stare coloidală pot fi socotite, în ceea ce privește dimensiunile particulelor, cele cu particulele între 1 și 100 mμ. Mărindu-le de un milion de ori, moleculele ni s'ar părea ca niște puncte de mărimea unei gămălii de ac, iar particulele precipitatelor ar căpăta mărimea unui măr; mărimile intermediare ne-ar ceda diferitele gradații ale mărunțirii coloidale a substanțelor.

Dintre diferitele sisteme disperse cu dimensiuni coloidale ale particulelor, cele mai importante și cele mai bine studiate sunt acelea în care mediul îl constitue faza lichidă. In acest caz sistemul poartă denumirea de *soluție coloidală* sau *sol*. La rândul său, din diferiți soli, importanța practică cea mai mare o au *hidrosolii*, adică sistemele coloidale în care mediul este apa.

Ca și moleculele unei soluții adevărate, particulele coloidale ale solului se găsesc într'o continuă stare de mișcare dezordonată. Cu toate că intensitatea acesteia scade repede pe măsura creșterii dimensiunilor particulelor, în cazul soluțiilor coloidale ea este încă destul de mare pentru a compensa puterea de gravitație. De aceea particulele coloidale nu se separă fără vreo acțiune exterioară din mediul în care sunt dispersate. Dimpotrivă, o astfel de separare proprie sub influența puterii de gravitație este foarte caracteristică pentru particulele mai mari ale precipitatelor, ceea ce le deosebește pe acestea din urmă de soluțiile coloidale.

O altă deosebire a soluțiilor coloidale în raport cu cele moleculare constă în proprietățile lor *optice*. Dacă un fascicol puternic de raze luminoase trece printr'un pahar conținând o soluție coloidală, din cauza difuziunii luminoase cauzate de particulele coloidale se formează în pahar un con luminos (așa denumitul con a lui Tyndall), care se poate observa foarte bine într'o încăpere întunecoasă. Dimpotrivă, în aceleași condiții, o soluție adevărată se dovedește a fi din punct de vedere optic inactivă, deoarece particulele de dimensiuni moleculare pe care ea le conține nu difuzează aproape deloc lumina. Din cauza difuziunii, soluțiile coloidale dau naștere la fenomenul de *opalescență*, adică se turbură în lumina reflectată.

Pe lângă proprietățile optice avem și o altă serie întreagă de proprietăți ce deosebesc soluțiile coloidale de cele moleculare. Deoarece particulele coloidale sunt cu mult mai mari decât moleculele, numărul lor în unitatea de volum (la concentrații molare egale) va fi cu mult mai mic. Din cauza aceasta, proprietățile soluțiilor determinate de numărul particulelor disolvate vor fi foarte slab exprimate în cazul sistemelor coloidale. Intr'adevăr, după cum ne arată experiența, toate aceste proprietăți (fenomenul de osmoză, ridicarea temperaturii de fierbere, scăderea temperaturii de congelare) sunt slab exprimate în cazul soluțiilor coloidale.

2. Cu toate că particulele coloidale sunt cu mult mai mari decât moleculele, ele trec însă destul de ușor printr'o hârtie obișnuită de filtru. Dimpotrivă, o serie întreagă de membrane animale și vegetale (bășică de bou, pergament, etc.), lasă să treacă prin ele diferitele molecule și diferiți ioni, reținând însă particulele coloidale. Pe aceasta se bazează metoda numită *dializă*, care se întrebuințează deseori pentru îndepărtarea din soluția coloidală a unor impurități aflătoare în stare de soluție adevărată. Dacă vom turna o soluție coloidală, care conține o sare oarecare, într'un cilindru al cărui fund a fost înlocuit cu o membrană de felul celor amintite mai sus și dacă vom introduce acest cilindru într'un vas cu apă curată (fig. 233), atunci sărurile disolvate vor trece ușor prin această membrană, în timp ce particulele coloidale vor fi reținute de aceasta. Dacă schimbăm apa de mai multe ori, putem, într'un interval de timp mai mare sau mai mic, să purificăm soluția coloidală în întregime de sărurile pe care le-a conținut la început.

3. Deoarece diametrul mediu al porilor hârtiei obișnuite de filtru este de cca 3000 mμ, prin aceștia trec ușor nu numai particulele tuturor soluțiilor coloidale, ci și multe precipitate. Același lucru se poate spune și pentru filtrele mai compacte, care se întrebuințează uneori la analize chimice și care au pori de un diametru de 1000 mμ. Filtrele de sticlă au de obiceiu pori cu un diametru între 100 000...3000 mμ, iar filtrele speciale de porțelan și de argilă un diametru de cca100 mμ. Acestea din urmă rețin în întregime precipitatele, lăsând să treacă însă particulele soluțiilor coloidale. In afară de membranele animale și vegetale, aceste particule mai pot fi reținute și de unele membrane artificiale făcute din substanțe anumite (de exemplu colodiu), care servesc la confecționarea așa numitelor *ultrafiltre*. Cele mai compacte ultrafiltre cu porii având un diametru până la 1 mμ, rețin nu numai particulele coloidale, ci și anumite molecule de volum mai mare ale unor soluții adevărate.

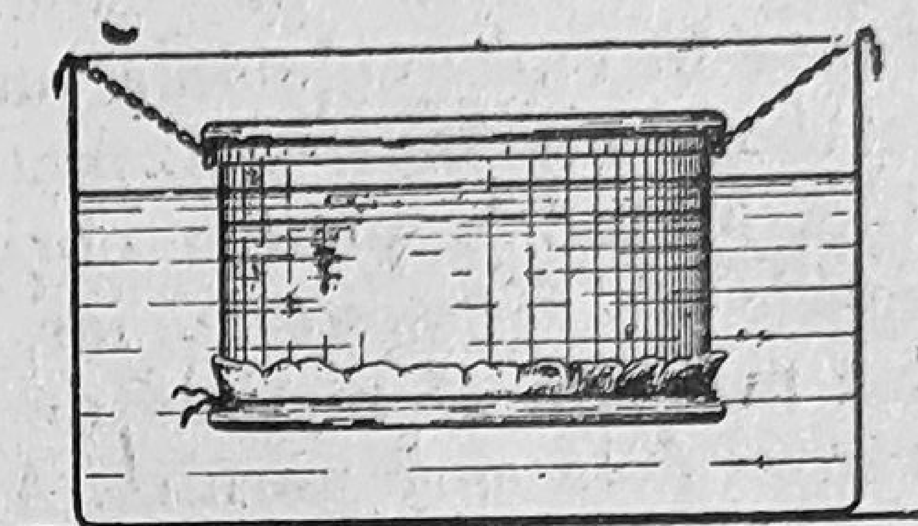


Fig. 233. — Cel mai simplu dializor.

Una din cele mai importante proprietăți ale substanțelor în stare coloidală și care este strâns legată de dimensiunile reduse ale particulelor, constă în desvoltarea colosală a suprafeței lor totale. Dacă ne imaginăm un cub care are o latură de 1 cm lungime, atunci volumul lui va fi de 1 cm^3, iar suprafața lui totală de 6 cm^2. Prin fărâmițarea acestui cub în altele mai mici, volumul total al acestora rămâne același dar suprafața lor totală crește foarte repede după cum reiese din următoarea tabelă :

Creșterea suprafeței prin fărâmițare

Lungimea laturii cubului	Nr. cuburilor dintr'un volum de 1 cm^3	Suprafața totală în cm^2	Lungimea laturii cubului	Nr. cuburilor dintr'un volum de 1 cm^3	Suprafața totală în cm^2
1 cm	1	6	1 μ	10^{12}	6
1 mm	10^3	60	100 mμ . . .	10^{15}	60
100 μ	10^6	600	10 mμ . . .	10^{18}	600
10 μ	10^9	6000	1 mμ	10^{21}	6000

In intervalul (100 mμ...1 mμ) dimensiuni ale particulelor coloidale, *gradul de dispersiune* a substanțelor (adică raportul dintre suprafață și volum) este extraordinar de mare. Din cauza aceasta, pentru coloizi sunt caracteristice acele procese, care au loc la suprafața de delimitare a 2 faze, în particular adsorpția.

4. Dacă la trecerea dela precipitat la particule coloidale prin mărirea gradului de dispersiune se observă numai o schimbare treptată cantitativă a proprietăților, printr'o fărâmițare mai accentuată a substanței până la molecule, deosebirea cantitativă se transformă într'una calitativă. Particulele precipitatului și cele ale coloizilor sunt formate din *agregate* mai mari sau mai mici de molecule. Proprietățile agregatului nu sunt exprimate numai de suma proprietăților particulelor diferite care intră în compunerea sa, ci pe lângă aceasta mai apar altele noi (de exemplu tensiunea superficială), care sunt *ca atare* caracteristice ale agregatului. Particularitățile specifice ale coloizilor și ale precipitatelor au determinat la începutul secolului curent desvoltarea chimiei fizicale, cât și ramificarea unui capitol aparte dedicat unei discipline independente — *chimia coloidală.*

Deoarece din punct de vedere al dimensiunii lor, particulele coloidale se află situate între particulele precipitatelor și molecule, pentru a obține substanțe în stare coloidală putem porni pe două căi: sau prin fărâmițarea unor particule mai mari sau, metoda inversă, prin obținerea unor agregate de molecule. Metodele pentru obținerea coloizilor, după primul exemplu, se numesc *metode de dispersiune*, iar după secundul se numesc metode *de condensare.* Cea mai simplă metodă de dispersiune constă în fărâmițarea mecanică a substanței dela care pornim. Astfel, cu ajutorul unor mori speciale, se pot obține particule cu un diametru care să nu trecă de 10 mμ. In ultimul timp, astfel de mori (coloidale) încep a fi întrebuințate nu numai în scopuri științifice, dar și în industriile farmaceutice, alimentare și în alte ramuri industriale.

Cu mult mai des se recurge în practică pentru obținerea de soli, la metoda prin condensare, la baza căreia stau diferitele reacții chimice (descompunere prin substituire, reducere, hidroliză, etc.), care au ca rezultat formarea unor substanțe practic insolubile în mediul ales. Prin alegerea unor condiții corespunzătoare procesului chimic se pot obține particule coloidale de dimensiunile dorite.

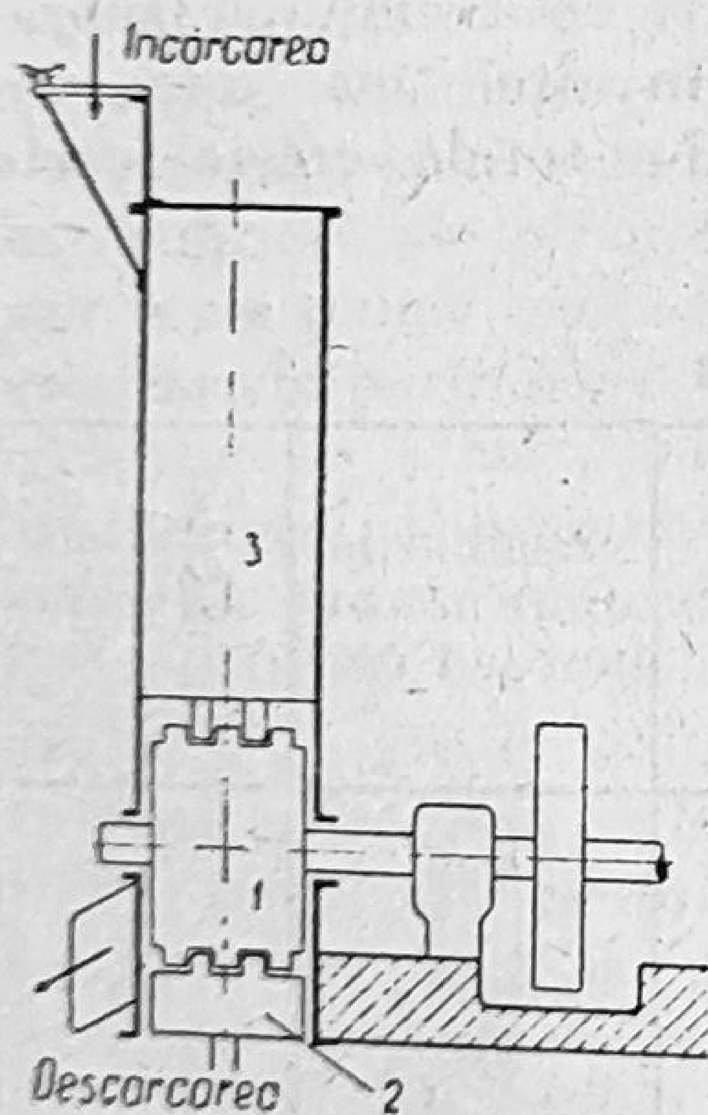


Fig. 234. — Schema unei mori coloidale.

5. Schema construcției unei mori (coloidale) este arătată în fig. 234. Mecanismul ei principal constă dintr'un tambur rotativ dințat *1*, care se găsește între părțile dințate imobile ale sistemului *2*, *3*. Chiar dela început se poate introduce în moară, împreună cu mediul lichid ales, materialul bine fărâmițat, de supus dispersiunii. Pentru a obține un grad de fărâmițare coloidală, tamburul trebue să se învârtească cu o viteză foarte mare—de ordinul a zeci de mii de rotații pe minut.

6. Felul sau mai bine zis caracterul procesului chimic prin care obținem o soluție coloidală, prin metoda de condensare, poate fi foarte diferit. De exemplu, pentru obținerea hidrosolului As_2S_3, trebue să adăugăm soluției de As_2O_3 prin amestecare, cantități mici de apă sulfuroasă, în care s'a disolvat hidrogen sulfurat, până la colorarea în galben a lichidului. In cazul de față nu avem voie să recurgem la încălzire. Dimpotrivă, dacă vrem să obținem hidrosolul brun închis al oxidului de fier, adăogăm picături de soluție diluată de $FeCl_3$ în apă clocotindă.

7. Câteodată procesul de formare a particulelor coloidale poate fi urmărit în timp. Astfel acidul silicic care ia naștere prin acțiunea HCl asupra „sticlei lichide" imediat după ce s'a format, trece ușor prin pergament, dar după un timp oarecare el pierde treptat această calitate. Prin scăderea punctului de congelare a soluției obținute prin hidroliza $SiCl_4$ (în prezență de Ag_2O pentru legarea acidului clorhidric), s'a putut stabili că greutatea moleculară a acidului silicic proaspăt obținut este foarte apropiată de formula cea

mai simplă (96 pentru H_4SiO_4). Dacă starea lichidă persistă un timp mai îndelungat, atunci greutatea moleculară stabilită prin experienţă se măreşte treptat şi numai după 5...6 zile trece de 1000. Viteza formării particulelor coloidale ale acidului silicic din moleculele existente la început în soluţie, s'a dovedit a fi în funcţie, într'o mare măsură, de mediul acid. Cea mai mică valoare a acestei funcţii a fost stabilită pentru pH = 2...3. Astfel de procese de creştere a particulelor coloidale deja formate şi care decurg tot atât de încet au loc şi în alte cazuri (la aşa numita „îmbătrânire" a solului).

8. Calcularea dimensiunilor particulelor coloidale poate fi făcută prin metode diferite. Una din ele constă în numărarea directă a mediei lor într'un volum determinat şi foarte mic al soluţiei coloidale cu ajutorul unor ultramicroscoape special construite pentru acest scop. Cunoscând concentraţia totală a substanţei dispersate se poate calcula uşor dimensiunea medie a particulelor coloidale. In unele cazuri putem să ne dăm seama aproximativ de gradul de dispersiune după culoarea solului privit, mişcându-l la lumină. Aşa, de exemplu, solii foarte disperşi ai aurului metalic sunt coloraţi într'un roşu frumos, pe când cei slab disperşi în violet. Odată cu mărirea dimensiunilor particulelor coloidale creşte şi opalescenţa solului, ceea ce poate să ne servească la aprecierea aproximativă a gradului de dispersiune.

9. Studiul solurilor cu ajutorul metodei optice ne-a arătat că particulele coloidale au în majoritatea cazurilor forma de bastonaşe sau de lamele, în niciun caz una sferică. Rezultatele cercetării structurii lor interioare cu ajutorul razelor Röntgen, ne arată că ele sunt în genere de natură microscopică. Acest lucru se referă chiar la substanţe ca: acidul silicic, amidonul, cauciucul, etc.

Din punct de vedere al fazei lichide în care sunt dispersate, particulele coloidale se pot împărţi în 2 grupuri mari. Unele adsorb bine pe suprafaţa lor moleculele substanţei mediului înconjurător şi formează cu acestea complecşi stabili solvataţi. Astfel de coloizi poartă denumirea generică de *liofili* (în cazul apei, *hidrofili*). Fiecare particulă a coloidului liofil este înconjurată în sol de un înveliş lichid, strâns legat de ea, care nu se distruge complet, chiar prin agregarea diferitelor particule între ele. Din cauza aceasta, prin formarea unor agregate mai mari de către coloizii liofili, în compoziţia acestora intră şi faza lichidă (câteodată chiar în cantităţi destul de importante).

Tipurile celeilalte grupe nu adsorb deloc sau aproape că nu adsorb moleculele fazei lichide. Astfel de coloizi poartă denumirea generică de *liofobi* (în cazul apei, *hidrofobi*). In solurile lor, particulele distincte nu sunt înconjurate de membrana fazei lichide, aceasta ne fiind inclusă în structura agregatelor mai mari, în clipa formării lor. Ca exemplu de coloid hidrofob poate să ne servească sulfura de arsen, iar ca exemplu de coloid hidrofil, acidul silicic şi oxidul de fier.

10. Se înţelege dela sine că împărţirea coloizilor în liofili şi liofobi nu reprezintă decât cazuri ideale, între care pot exista o serie de tranziţii. De exemplu în seria: gumă arabică, gelatină — acid silicic, oxid de fier — sulfură de arsen, observăm o micşorare succesivă a caracterului hidrofil şi o accentuare a celui hidrofob. In afară de cele enumerate mai sus, printre coloizii hidrofili mai pot fi clasaţi oxizii majorităţii celorlalte metale, substanţele albuminoase, etc., iar printre cele hidrofobe ceilalţi compuşi ai sulfului, metalele în stare liberă şi altele.

Pe lângă substanţa care formează mediul de dispersiune, particulele coloidale pot adsorbi şi alte molecule care se află în faza lichidă, cât şi — ceea ce este extrem de important — *ioni*. In acest ultim caz, ele înseşi capătă o sarcină electrică. Deoarece caracterul suprafeţei este nul şi acelaşi pentru coloizii similari, toţi aceştia capătă una şi aceeaşi sarcină electrică: cei care adsorb mai ales cationi se încarcă pozitiv (coloizi *pozitivi*), iar ei care adsorb

mai ales anioni se încarcă negativ (coloizi *negativi*). Când sunt obţinuţi în condiţii obişnuite, hidrosolii oxizilor metalici sunt pozitivi, iar hidrosolii compuşilor sulfului (şi ai acidului silicic) negativi.

11. Suprafaţa particulelor coloidale adsoarbe de obicei cel mai bine acei ioni, care formează cu ioni de sarcină electrică contrarie ionilor ce intră în compoziţia acestor particule, compuşii cei mai greu solubili (VII, § 3, 9). In acele cazuri când la formarea acestora prin metodele de condensare avem un surplus de ioni care intră în compoziţia lor proprie, astfel de ioni în majoritatea cazurilor sunt adsorbiţi, trecând particulelor sarcina lor proprie. Dacă, spre exemplu se obţine hidrosolul AgBr cu ajutorul reacţiei de înlocuire dintre $AgNO_3$ şi KBr, atunci la un surplus de $AgNO_3$ din diferiţii ioni ce se găsesc în soluţie (Ag', NO_3', $K^{\cdot}$) cel mai bine se adsoarbe $Ag^{\cdot}$ pe particulele coloidale AgBr. Dimpotrivă, la un exces de KBr dintre diferiţii ioni care se găsesc în soluţie ($K^{\cdot}$, Br', NO_3') cel mai bine se adsoarbe Br'. In primul caz, AgBr este un coloid pozitiv, iar în cel de al doilea este unul negativ.

12. In afară de adsorpţia ionilor se pot ivi în genere şi alte cauze care să determine încărcarea electrică a particulelor coloidale. Astfel, de exemplu, în unele cazuri are loc o disociere electrolitică proprie cu separarea unui număr mai mare sau mai mic de ioni, cu o sarcină electrică anumită, în care particula coloidală, care joacă în cazul de faţă rolul ionului principal, devine pozitivă. Un asemenea mod de a obţine încărcarea electrică a particulelor coloidale este foarte probabil caracteristic şi pentru multe substanţe colorante organice.

13. O altă cauză de apariţie a sarcinii electrice poate fi aşa numita *electrizare de contact*, care se poate observa de obiceiu la limita dintre două faze şi care este condiţionată de trecerea prin stratul de delimitare a unei părţi din electronii unei substanţe în cealaltă. După legea lui Cohen, în cazul unei astfel de treceri parţiale de electroni, faza ce are o constantă dielectrică mai mică se încarcă negativ, iar acea cu una mai mare se încarcă pozitiv. In concordanţă cu această lege este şi faptul că mulţi coloizi care au în apă ($\varepsilon = 81$) o sarcină electrică negativă capătă în solvenţi organici caracterizaţi printr'o constantă dielectrică, în genere mică, o sarcină pozitivă. In mod analog şi în concordanţă cu legea lui Cohen, o astfel de electrizare (prin frecare) are loc şi prin frecarea unor substanţe solide, unele de altele (de exemplu sticla frecată de lână).

Formarea trăsnetului este de asemenea condiţionată de o electrizare prin frecare. Picăturile mari de ploaie ce cad întâmpină rezistenţa aerului, se desfac în picături mai mici, aceste picături capătă o sarcină electrică pozitivă, iar aerul una negativă. Din cauza parcursului de cădere a picăturilor între straturile superioare şi inferioare de nori (cât şi între acestea din urmă şi pământ), se naşte o diferenţă de-potenţial, care în cele din urmă atinge astfel de proporţii încât urmează o descărcare electrică. Probabil că o astfel de electrizare prin frecare este şi cauza autoaprinderii puţurilor de ţiţeiu, a prafului de făină la mori, etc.

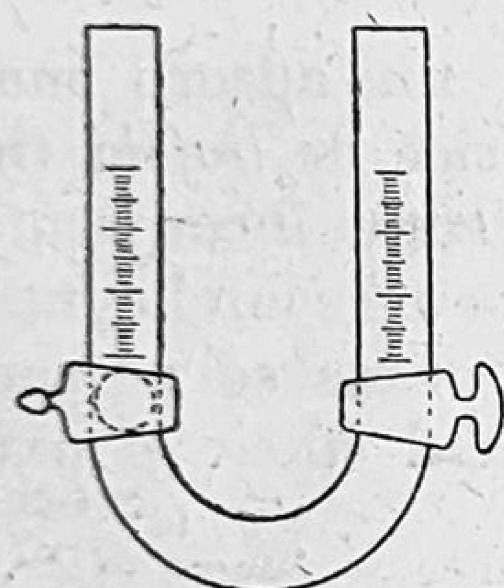


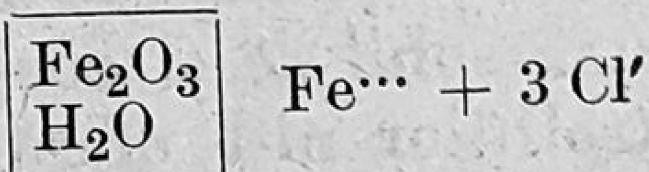
Fig. 235. — Aparat servind la studierea electroforezei.

Semnul sarcinii electrice a particulelor coloidale se poate stabili în majoritatea cazurilor prin experienţă, deoarece sub influenţa curentului electric continuu coloizii pozitivi se deplasează la catod, iar cei negativi la anod. Pentru a studia acest fenomen (care poartă denumirea de *electroforeză*) hidrosolul respectiv este introdus de obiceiu în partea inferioară a unui tub în formă de U, prevăzut cu 2 robinete (fig. 235). Ambele robinete se închid, partea superioară a aparatului se spală, se umple cu apă şi se introduc în ea electrozii. După ce s'au deschis ambele robinete şi s'a dat drumul unui curent continuu, în tub începe să aibă loc fenomenul electroforezei. Deplasarea particulelor coloidale dela un pol către celălalt se poate observa foarte uşor în cazul când solurile sunt colorate şi atunci nivelul stratului de lichid colorat se schimbă în ambele părţi ale tubului.

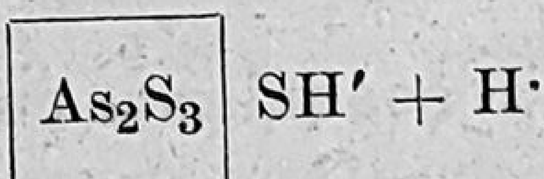
Electroforeza a fost observată pentru prima oară de către chimistul Reiss din Moscova în anul 1808. In ultima vreme electroforeza își găsește multe aplicări în domeniul tehnic. Așa spre exemplu în industria porcelanului, argila se poate purifica de impuritățile de oxizi de fer, cu ajutorul electroforezei. Metoda aceasta se bazează pe faptul că particulele de argilă agitate în apă se încarcă negativ, în timp ce particulele oxidului de fier se încarcă pozitiv. Trecând un curent electric prin această suspensie, la anod se adună o argilă aproape pură.

14. Studiind viteza de deplasare a particulelor coloidale în procesul electroforezei, putem evalua mărimea sarcinii lor electrice. Rezultatele care se obțin astfel ca și cele obținute prin alte metode ne duc la una și aceeași concluzie și anume că sarcina electrică a majorității particulelor coloidale este cu mult mai mare decât sarcina ionilor izolați. Odată cu mărirea dimensiunilor particulelor crește de obicei și sarcina lor: dacă la diametrul de 1 mμ al unei particule corespunde o sarcină electrică de 2...3 unități elementare electrice (o unitate egală cu sarcina unui electron), atunci pentru o particulă cu un diametru de 100 mμ sarcina se mărește până la 100 și chiar 1000 de astfel de unități. In ciuda mărimii ei extraordinare, această valoare, comparată cu numărul moleculelor sau al atomilor care formează particulele coloidale, rămâne totuși mică. De aceea, cu ajutorul electroforezei, se deplasează o cantitate cu mult mai mare de substanță decât aceea prevăzută prin legea lui Faraday (V, § 7).

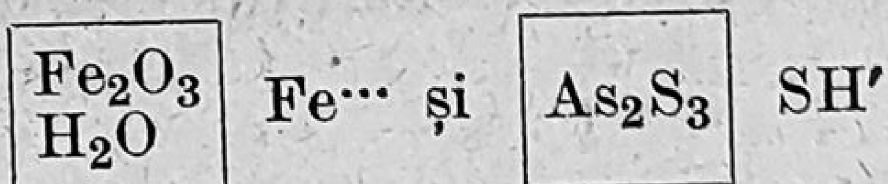
15. Din cele de mai sus reiese că în compoziția particulei coloidale, în afară de substanța care o formează, pot intra și moleculele solventului strâns legate de aceasta, cât și ioni adsorbiți de aceasta. De asemenea, în mediul înconjurător de pe lângă particule, se găsesc și ioni cu sarcină electrică de semn contrar. O astfel de particulă coloidală luată cu ansamblul tuturor acestor părți suplementare, poartă denumirea de *micel*. De exemplu în compoziția micelei hidrosolului de oxid de fier, ce se obține prin hidroliza $FeCl_3$, în afară de Fe_2O_3 intră și apa, ionii de $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ adsorbiți de particula coloidală cât și ionii de Cl' care o înconjoară în faza lichidă. Astfel formula generală a unui astfel de micel are următorul aspect: $xFe_2O_3 \cdot y\,H_2O \cdot zFe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,zCl'$. Compoziția schematică a unui astfel de micel se poate prezenta astfel:



Tot astfel se prezintă și formula schematică a micelului solului hidrofob As_2S_3



Partea micelului care cuprinde numai molecule și ioni legați direct de particula coloidală poartă denumirea de *granulă*. Pentru solii de mai sus, formulele schematice ale granulelor se prezintă astfel:



Formulele micelelor și ale granulelor ne redau compoziția coloizilor numai din punct de vedere calitativ, adică ne indică părțile lor componente, însă nu ne dau niciun amănunt asupra raportului cantitativ al acestor părți.

Cu toate că între particulele fiecărui sol există conform legii lui Newton o acțiune reciprocă de atracție, aceste forțe se manifestă aici destul de slab. O importanță cu mult mai mare o are în cazul de față acțiunea reciprocă a straturilor superioare, care dau posibilitate particulelor de a se apropia unele de altele (vezi fig. 141). Totuși, această acțiune se face simțită la o apropiere foarte mare, care se produce numai în cazul ciocnirii directe a particulelor în

mișcarea lor desordonată. Cât de mari pot fi astfel de forțe superficiale se poate vedea din exemplul presării unor prafuri metalice: dacă prin mărirea presiunii (de exemplu pentru cupru până la 5000 at) particulele izolate ale prafului se apropie unele de altele foarte mult, ele se lipesc formând o bucată compactă de metal.

Ca urmare a provocării unor astfel de forțe de comprimare, solul se coagulează, adică particulele se lipesc unele de altele și formează agregate mai complexe. Atingând o mărime anumită, aceste agregate nu se mai mențin în suspensie, ci formează în faza lichidă un precipitat, adică coloidul *sedimentează*.

Cel mai important factor, care are o acțiune contrarie coagulării, este prezența pe particulele coloidale a unor sarcini electrice. In cazul când acestea sunt de acelaşi semn, particulele care se mișcă unele spre altele se pot apropia numai în cazuri extrem de rare unele de altele, încât între ele să se nască forțe de comprimare destul de efective. Dacă particulele coloidale ale solului au o sarcină electrică destul de mare, acesta nu coagulează chiar când este păstrat o vreme mai îndelungată, cu alte cuvinte, el este foarte stabil.

Este clar că atunci când particulele coloidale sunt lipsite de sarcină electrică (chiar numai parțial), stabilitatea solurilor este foarte scăzută și astfel intervine fenomenul coagulării. O astfel de descărcare electrică în cazul hidrosolului se poate obține în modul cel mai simplu prin adăogarea unui electrolit în soluția coloidală. Cu toate că prin aceasta se introduce un număr egal de sarcini pozitive și negative, în „atmosfera ionică" ce înconjoară particula coloidală predomină întotdeauna în mică măsură ionii care au o sarcină de semn contrar sarcinii electrice a particulelor și care din această cauză sunt și mai mult adsorbiți de către aceste particule. Deoarece introducerea electrolitului mărește cu mult concentrația totală a ionilor în soluție, condițiile pentru adsorpție devin deosebit de favorabile și sarcina inițială a particulelor se neutralizează repede, din care cauză solul se și coagulează. Un exemplu natural de coagulare cu ajutorul electroliților ni-l oferă gurile fluviilor, unde coloizii și suspensiile aduse de aceștia precipită căzând la fund sub acțiunea sărurilor apelor de mare.

In cazul coloizilor hidrofobi, coagularea cu ajutorul electroliților se produce de obiceiu destul de ușor, necesitând o concentrație relativ mică de ioni în soluție. Dimpotrivă, coagularea multor coloizi hidrofili, ale căror particule sunt acoperite de un strat de molecule adsorbite de apă, merge cu mult mai greu și începe abia în cazul când concentrația electrolitului atinge o valoare destul de mare.

16. Acțiunea de coagulare a acestuia, după cum ne arată experiența, depinde în mare măsură de *valența* ionilor a căror sarcină electrică este de semn contrar sarcinii particulelor coloidale. Cu cât valența acestor ioni este mai mare, cu atât concentrația lor indispensabilă pentru producerea sedimentării poate fi mai mică. De exemplu în cazul solului As_2S_3 (coloid negativ) concentrațiile de $Al^{\cdots}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ și $K^{\cdot}$, care sunt necesare pentru provocarea coagulării, se găsesc în acelaș raport între ele ca și numerele 1 : 50 : 1000, adică acțiunea ionului trivalent de $Al^{\cdots}$ este de 1000 ori mai puternică decât acțiunea ionului monovalent de $K^{\cdot}$.

17. Variația *temperaturii* influențează în mod diferit stabilitatea solului. In timp ce unii dintre ei (de exemplu As_2S_3) coagulează ușor prin încălzire, alții (de exemplu Fe_2O_3) nu-și schimbă starea chiar printr'o fierbere îndelungată. In genere se poate spune că prin încălzire majoritatea coloizilor anorganici coagulează mai ușor. Una din cauzele cele mai

importante, care determină acest fapt, constă în micșorarea prin încălzire a adsorpției ionilor de către particulele coloidale, ceea ce determină micșorarea sarcinii lor electrice.

18. Dacă pentru a obține coagularea coloizilor hidrofobi este deajuns să neutralizăm particulele lor, în cazul coloizilor hidrofili este necesar să îndepărtăm stratul de molecule de apă care înconjoară particulele lor (fig. 236). Datorită prezenței acestor straturi, coloidul hidrofil chiar, fiind fără sarcină, se dovedește a fi în multe cazuri foarte stabil. Coagularea unui astfel de sol se poate obține numai printr'o îndepărtare mai mult sau mai puțin completă a moleculelor de apă fixate pe particula coloidală. Aceasta se obține prin adăogarea unui electrolit în soluție până la obținerea unei concentrații destul de mari, încât ionii electrolitului, care în procesul hidratării lor eliberează particula solului de apă, să producă astfel coagularea. O astfel de acțiune a electroliților asupra coloizilor hidrofili condiționată de hidratarea ionilor, poartă denumirea de *„desalifiere"* (acest fenomen se poate produce și în cazul unor soluții propriu zise, în apă, a multor substanțe organice). Această metodă este deseori folosită în laborator, cât și în industrii pentru obținerea diferitelor substanțe organice. Cazul cel mai cunoscut îl întâlnim în industria săpunului când, pentru a obține un săpun curat din soluția sa coloidală, se adaogă acestuia cantități importante de NaCl. Bineînțeles că un electrolit va acționa cu atât mai energic prin salifiere, cu cât ionii săi se hidratează mai puternic.

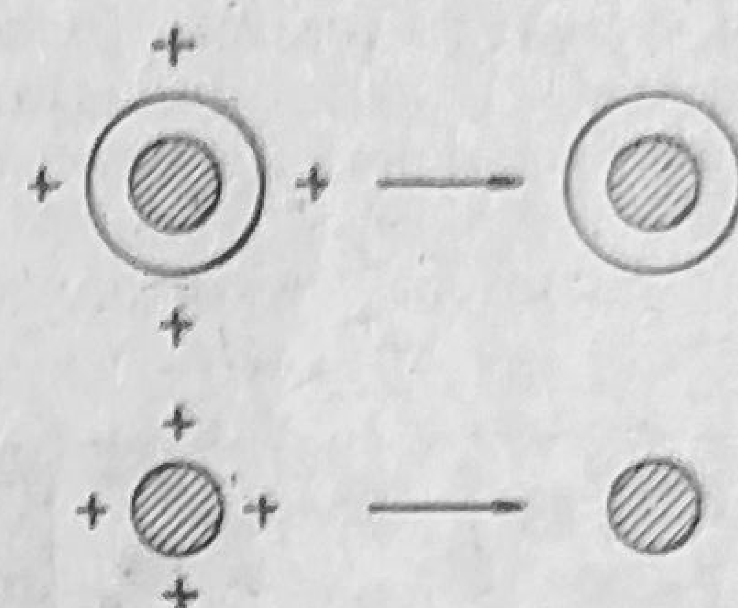
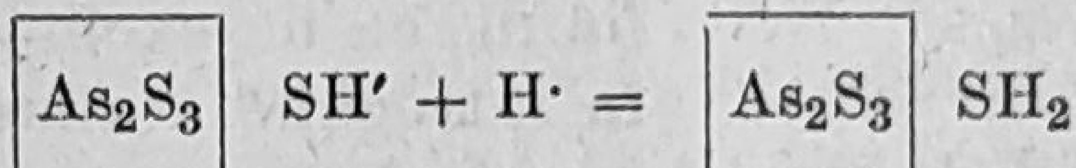


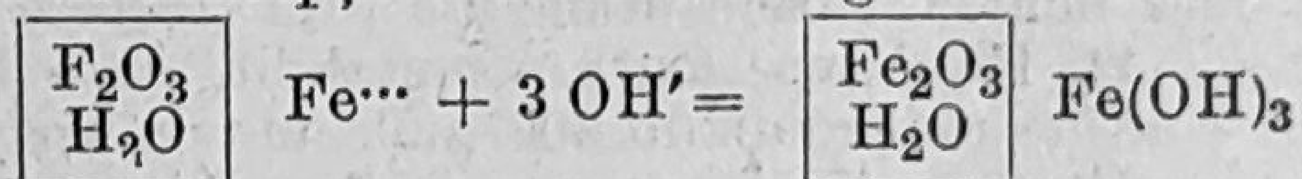
Fig. 236. — Schema coagulării coloizilor hidrofili și hidrofobi.

19. După cum s'a arătat mai sus, pe lângă rolul important pe care îl joacă valența ionilor în coagularea cu ajutorul electroliților, mai intervine și caracterul chimic individual al ionilor, ce influențează în mare măsură acest proces. In multe cazuri o astfel de acțiune specifică a ionilor este în strânsă legătură cu descărcarea electrică a particulelor coloidale, în urma formării pe suprafața lor a unor combinații greu disociabile și greu solubile. De exemplu concentrațiile de HCl și KCl necesare pentru a produce coagularea rapidă a solului negativ As_2S_3 se găsesc în raport aproximativ de 3 : 5. O acțiune de coagulare mai puternică a HCl este condiționată de descărcarea electrică a particulelor coloidale, care se produce în cazul unui exces de ioni de hidrogen, când iau naștere în stratul adsorbant al particulelor molecule nedisociate de H_2S după schema:



$$\boxed{As_2S_3}\ SH' + H^{\cdot} = \boxed{As_2S_3}\ SH_2$$

O astfel de acțiune de coagulare mai puternică asupra hidrosolului pozitiv al oxidului de fier, provocată de ionul OH′ în comparație, de exemplu, cu ionul Cl′, este condiționată de formarea în stratul de adsorpție a moleculelor greu solubile de $Fe(OH)_3$:



$$\boxed{\begin{matrix} F_2O_3 \\ H_2O \end{matrix}}\ Fe^{\cdots} + 3\,OH' = \boxed{\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ H_2O \end{matrix}}\ Fe(OH)_3$$

Deoarece ionii OH′ se consumă pentru neutralizarea ionilor de $Fe^{\cdots}$, nu a înseși particulelor, ci pentru cei adsorbiți de acestea, în precipitatul care se depune prin coagulare vom găsi mai multă substanță decât aceea ce corespunde raporturilor echivalente. De exemplu, un gram de amoniac poate să precipite din hidrosol până la 2000 g de oxid de fier hidratat ($xFe_2O_3 \cdot yH_2O$).

20. In unele cazuri, prin adăogarea electroliților în sol, se produce *schimbarea sarcinii electrice a particulelor coloidale*, adică se schimbă semnul lor. Acest fenomen este condiționat de adsorpția numai a unui anumit fel de ioni din totalul ionilor adăugați fapt ce se întâmplă după obținerea *punctului isoelectric*, adică a unei concentrații de electrolit necesare pentru descărcarea electrică inițială a particulei coloidale. De exemplu, dacă turnăm hidrosolul oxidului de fier, încărcat pozitiv, într'o soluție de NaOH, atunci se produce o adsorpție mărită a ionilor de OH de către particulele coloidale, în care excesul acestor ioni (cantitate de ioni peste cea necesară pentru a produce descărcarea electrică) transmite particulelor electricitate negativă. Compoziția micelului unui astfel de hidrosol negativ al oxidului de fier poate fi prezentată în mod schematic astfel:



$$\boxed{\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ H_2O \end{matrix}}\ OH' + Na^{\cdot}$$

Din cauza supraîncărcării electrice a particulelor, foarte mulţi dintre coloizii care coagulează uşor prin adăogarea unor cantităţi relativ mici de electrolit, nu mai coagulează în prezenţa unor concentraţii mari din acelaşi electrolit.

21. Descărcarea electrică a particulelor coloidale poate fi obţinută nu numai printr'o adăogare de electroliţi, ci şi prin adăogarea unor coloizi încărcaţi cu electricitate de semn contrar. De exemplu, dacă se adaogă solului negativ de As_2S_3 un sol pozitiv de oxid de fier, se produce o descărcare reciprocă a particulelor cu coagularea lor concomitentă. O astfel de coagulare a coloizilor prin coloizi are în unele cazuri o importanţă practică foarte mare.

22. Stabilitatea solurilor coloizilor hidrofobi în raport cu acţiunea electroliţilor, se poate deseori mări prin adăogarea unor soli de coloizi hidrofili, care în acest caz poartă denumirea de *apărători*. *Acţiunea apărătoare a coloizilor* este explicată de adsorpţia particulelor de coloid apărător pe suprafaţa particulelor coloidului hidrofob. Prin aceasta, particula coloidului hidrofob se înconjoară de un strat de fază lichidă, adică capătă structura tipului hidrofil şi devine stabilă faţă de electroliţi ca şi coloizii hidrofili. Coagularea din faza lichidă se produce în cazul coloizilor apăraţi cu mult mai dificil decât în cazul celor neapăraţi. O astfel de acţiune de stabilizator o au coloizii apărători şi asupra suspensiilor. Unul din coloizii apărători cei mai tipici şi care se întrebuinţează deseori în practică, este gelatina. Apărarea coloidală se întrebuinţează deseori în industrie (de exemplu în fotografie) şi joacă un rol important în unele procese naturale.

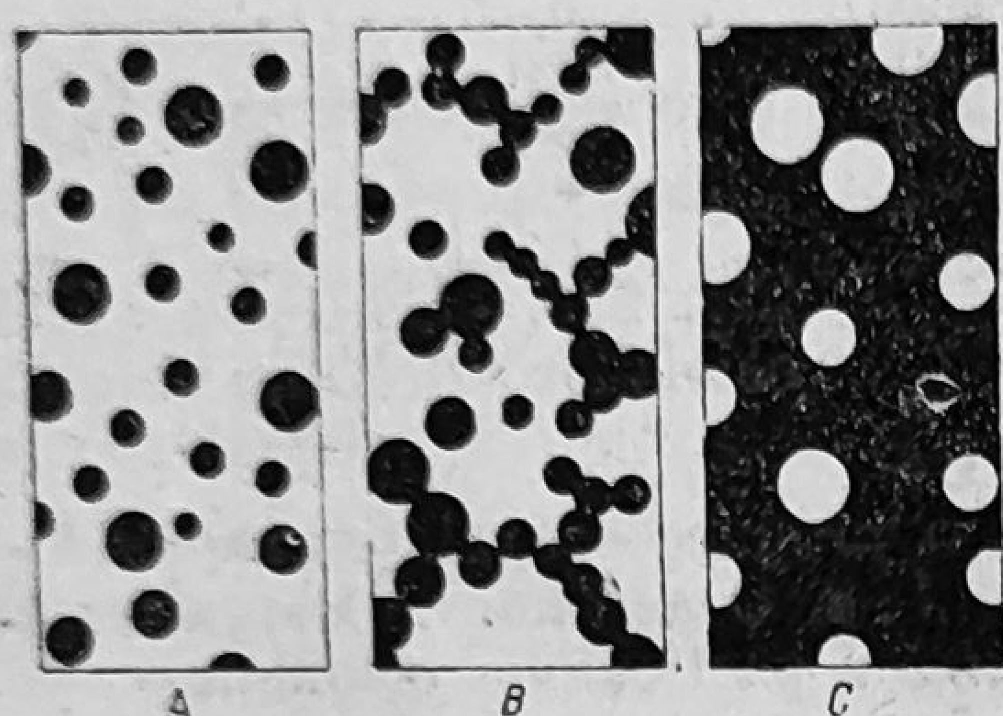


Fig. 237. — Schema stadiilor succesive la formarea gelurilor.

In raport cu comportarea pe care o au particulele faţă de mediul de dispersie, precipitatele coloizilor (*coagulatele*) au o structură diferită. Coloizii liofobi nu precipită împreună cu faza lichidă, ci se depun sub formă de praf fin sau de fulgi. Dimpotrivă, coloizii liofili atrag faza lichidă (o cantitate mai mare sau mai mică), ceea ce şi condiţionează caracterul specific al precipitatului. Solurile unor coloizi liofili, ca de exemplu gelatina, coagulează în întregime, o masă compactă (gelatină, clei de tâmplărie). Astfel de coagulate în a căror compoziţie intră faza lichidă, se numesc *geluri* (în cazul apei *hidrogel*).

23. Cantitatea de fază lichidă, care este inclusă prin trecerea dela sol la gel, poate fi destul de mare (fig. 237, *A*). Prin experienţă s'a stabilit, de exemplu, că hidrogelul proaspăt al acidului silicic conţine mai mult de 300 molecule de apă pentru fiecare moleculă de SiO_2. Din această cantitate, numai cea mai mică parte este probabil legată direct sau indirect de SiO_2, majoritatea moleculelor de apă umplând golurile ce se găsesc în structura gelului (locurile albe din fig. 237, *B*). Printr'o păstrare îndelungată se observă de obiceiu o îndesare în structura gelului (fig. 237, *C*), fenomen care este legat de îndepărtarea parţială a fazei lichide iniţiale. Acest fenomen poartă denumirea de *sinerezis*. Interesant de remarcat este faptul că trecerea dela sol la gel nu este întovărăşită de un efect caloric şi nici de schimbarea volumului total al sistemului (Nicolaev, 1945).

24. Prin uscarea artificială a hidrogelului [de exemplu prin păstrare în uscător (desicator), prin acid sulfuric sau prin încălzire], se observă că atunci când faza lichidă este îndepărtată treptat, volumul gelului se micşorează cu mult (totuşi până la o anumită limită peste care volumul nu se mai schimbă simţitor). Ultimele porţiuni de fază lichidă care sunt reţinute puternic de către gel, pot fi îndepărtate de obiceiu numai la temperaturi foarte înalte. Produsul, care poartă denumirea de *silicagel* şi care se obţine prin deshidratarea hidrogelului acidului silicic, este foarte mult întrebuinţat în tehnică ca adsorbant pentru diferite scopuri (de exemplu separarea benzinei din gazele petroliere).

După felul cum se comportă precipitatele ce se formează prin sedimentare faţă de apă (sau faţă de o altă fază lichidă corespunzătoare) coloizii pot

fi de 2 feluri: *reversibili* și *nereversibili*. Precipitatele primilor, atunci când vin în atingere cu apă curată, se transformă iarăși în sol. Astfel se comportă, de exemplu, guma arabică. Dimpotrivă, precipitatele coloizilor nereversibili, atunci când vin în atingere cu faza lichidă, nu se mai transformă dela sine în sol. Exemple de coloizi nereversibili ne oferă: acidul silicic, oxidul de fier, As_2S_3, etc.

25. Un coloid reversibil poate fi numai acela la care forțele de strângere ale particulelor sale cu moleculele fazei lichide sunt mai mari decât cele ce acționează între particulele lui, cu alte cuvinte, întrucât ar avea proprietăți liofile destul de pronunțate (față de apă, astfel de coloizi pot fi guma arabică și gelatina). Coloizi, ca de exemplu acidul silicic și oxidul de fier, cu toate că sunt hidrofili, nu au acest caracter destul de pronunțat și de aceea ei nu sunt reversibili. De aici urmează cu atât mai mult că coloizii liofobi nu sunt reversibili.

26. Mulți dintre coloizii reversibili, înainte de a forma solul, adsorb o cantitate importantă de substanțe ale fazei lichide, mărindu-și prin aceasta cu mult volumul. O astfel de umflare are loc în cazul contactului dintre gelatină și apă sau dintre cauciuc și benzină. In unele cazuri (de exemplu cauciucul în benzină), imediat după umflare, are loc formarea solului (cleiul de cauciuc), iar la altele (de exemplu pentru gelatina în apă), pentru obținerea solului este necesară o încălzire.

Cu toate că prin simplul contact al precipitatelor coloizilor nereversibili cu apa curată nu se formează solurile, totuși în multe cazuri aceștia pot fi obținuți, dacă adăugăm apei cantități mici de electroliți. Ionii acestora se adsorb pe particulele precipitatului și le încarcă cu o electricitate de același semn, din care cauză particulele încep să se depărteze unele de altele și se împrăștie în toată masa fazei lichide. Procesul formării solului cu ajutorul acțiunii unor anumite concentrații de electrolit asupra precipitatului substanței de coloid nereversibil poartă denumirea de *peptizare*. Aceasta este una din metodele de dispersare cele mai importante pentru obținerea soluțiilor coloidale.

27. Bineînțeles că o respingere reciprocă a particulelor poate să producă formarea solului numai în cazul când particulele coloidale din precipitat nu sunt prea puternic legate unele de altele. De aceea. cu ajutorul peptizării nu se pot obține, nici pe departe solurile tuturor substanțelor. De multe ori se întâmplă că precipitatul coloidal proaspăt se peptizează ușor, iar după ce s'a păstrat un timp mai îndelungat, în care timp particulele au avut vreme să se lipească mai puternic, peptizarea nu mai este realizabilă. Pe de altă parte se înțelege că peptizarea decurge cu atât mai ușor, cu cât sarcina electrică a particulelor coloidale ale precipitatului va fi mai mare, având în vedere că această sarcină a fost dobândită prin adsorpția ionilor. Din cauză că diferiții ioni se adsorb în mod diferit pe suprafața diferitelor precipitate, un mare rol în fenomenul peptizării îl joacă natura electrolitului întrebuințat. Cantitatea necesară de electrolit pentru peptizare este, de obiceiu, relativ mică. De exemplu o unitate, în greutate de NaOH, poate peptiza 200 sau chiar mai multe părți de gel al acidului silicic.

28. Peptizarea este de multe ori un fenomen nedorit și acest caz îl întâlnim deseori la spălarea precipitatelor. După filtrarea unei soluții bogate în electrolit, în precipitat rămân cantități echivalente de cationi cât și de anioni adsorbite de acesta. Printr'un contact mai îndelungat al precipitatului cu apa de spălare, ionii care sunt adsorbiți mai slab, trec în parte în faza lichidă. Consecința este că particulele coloidale ale precipitatului se încarcă cu o aceeași electricitate și încep a se respinge reciproc, formând astfel soluri ce trec ușor prin filtru. Pentru a preîntâmpina aceasta, trebue să creăm condiții care să favorizeze coagularea și anume trebue să spălăm astfel de precipitate, ce se peptizează ușor, nu cu apă curată, ci cu soluții de anumiți electroliți. Aceștia se aleg astfel încât să nu dăuneze operațiilor la care sunt supuse mai departe precipitatele.

Pe lângă soluțiile coloidale analizate mai sus, o importanță practică din ce în ce mai mare încep a avea sistemele coloidale dispersate în mediul gazos — *fumuri* și *cețuri*. Dacă acestea se produc în aer ele poartă de obicei denumirea de *aerosoluri*. Intr'un câmp electric de înaltă tensiune, particulele aerosolului sunt supuse electroforezei și în cazul acesta, ajungând la electrozi, ele pierd sarcina lor electrică și se depun. Metoda tehnică a electroforezei aerosolurilor studiată de Cottrel (în 1905) are în zilele noastre o serie de întrebuințări practice de cea mai mare importanță pentru purificarea gazelor de particulele solide și lichide, ce se găsesc în suspensie în ele. In unele cazuri o astfel de purificare este necesară pentru a se putea supune gazul respectiv unor procese industriale (de exemplu purificarea SO_2 la metoda de contact a fabricării H_2SO_4), iar în altele, cu ajutorul acestei metode, se adună diferite produse valoroase, care ar putea fi astfel împrăștiate de către gaze, sub formă de praf. In sfârșit, procesul lui Cottrel are o mare importanță din punct de vedere igienic și sanitar, deoarece el ne permite de a purifica gazele împrăștiate în aer de multe substanțe vătămătoare ce se produc în cadrul unor procese industriale.

29. Schema aparaturii pentru curățirea de praf a gazelor este arătată în fig. 238. Partea principală a acestei aparaturi este formată dintr'un cilindru metalic, prin care trec, de-a-lungul axei lui, sârme izolate de pereți și întinse prin greutăți. Aceste sârme sunt în legătură cu polii negativi ai unei aparaturi electrostatice, astfel încât între sârmele electrice și pereții cilindrului ce sunt în legătură cu pământul se naște o diferență de potențial de zeci de mii de volți. In aceste condiții, de pe sârma electrică se desprind tot timpul curenți de electroni, ce imprimă firicelelor de praf suspendate în gaz o sarcină negativă puternică. Aceste părticele încărcându-se cu electricitate, se îndreaptă cu repeziciune către pereții cilindrului, transmițându-le sarcina lor, după care ele cad singure în camera inferioară a aparaturii, de unde acest praf se descarcă prin orificii speciale. In afară de electrofiltrele tubulare descrise aci, se mai întrebuințează și electrofiltre cu site. In acest caz drept electrozi servesc site subțiri de metal, între care sunt întinse sârme ce se găsesc sub tensiune.

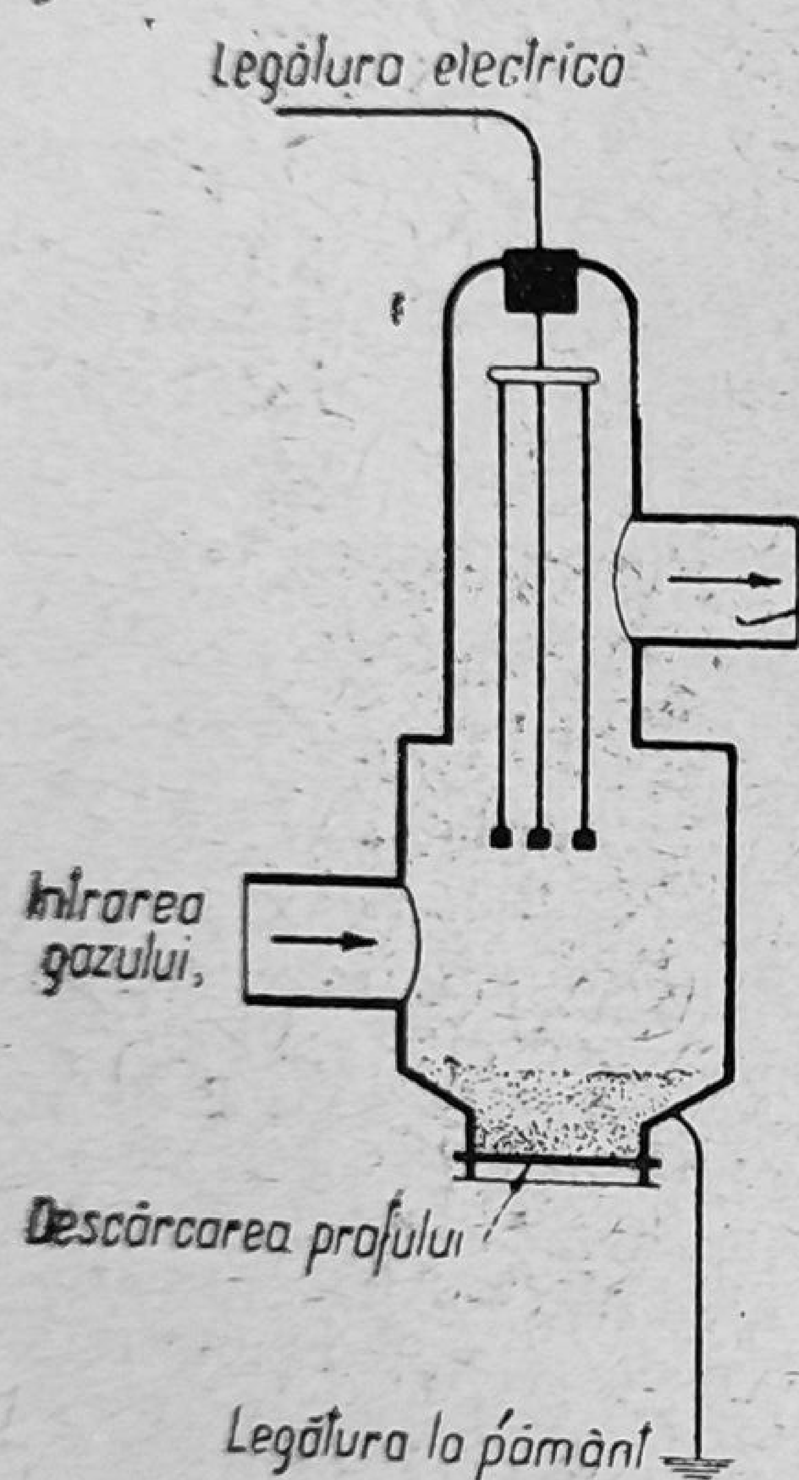


Fig. 238. — Schema instalației Cottrel

Desvoltarea rapidă pe care a luat-o în ultima vreme chimia coloizilor este condiționată de importanța colosală a fenomenelor și proceselor studiate de această știință, pentru cele mai variate domenii ale activității practice umane. Chestiuni care s'ar părea la prima vedere complet diferite ca: formarea mineralelor în natură, structura și fertilitatea solurilor, etc. s'au dovedit a fi în strânsă legătură cu starea coloidală a substanțelor. Chimia coloizilor este știința pe care se bazează multe ramuri dintre cele mai importante ale industriei (țesături artificiale, mase plastice și lacuri, cauciuc, etc.).

§ 6. **Subgrupa germaniului.** Conținutul aflat în scoarța pământului, pentru fiecare element din această subgrupă în seria Ge ($2 \cdot 10^{-4}$%) — Sn ($6 \cdot 10^{-4}$%) —Pb ($1 \cdot 10^{-4}$%), nu diferă decât în foarte mică măsură. Germaniul aparține

grupului de elemente foarte risipite, iar formarea de roce masive nu este de loc caracteristică pentru el. Forma principală sub care staniul se găsește în natură, este mineralul denumit *casiterit* (SnO_2) iar plumbul se găsește sub forma de galenă (PbS).

1. Germaniul a fost descoperit de Winkler în anul 1886. Staniul și plumbul fac parte dintre elementele cunoscute încă din cele mai vechi timpuri. Chiar Egiptenii se poate să fi topit plumbul din minereurile lui încă din anul 3000 dinaintea erei noastre.

2. Mineralul numit *germanit* ($6\,CuS \cdot GeS_2$), bogat în germaniu, s'a găsit deocamdată numai în Africa de Sud. Dimpotrivă, urme de germaniu au fost descoperite în mai toți silicații supuși unor cercetări cu acest scop. Cantități mai importante din acest element (până la 1%) sunt conținuți în cenușa cărbunelui de pământ și în turbă. Și cenușa unor anumiți cărbuni din Donbass conține cantități de germaniu ce ne permit a considera acest cărbune drept un prețios minereu de germaniu.

Staniul se găsește aproape numai sub formă de casiterit (numit și *piatră de staniu*). Cele mai bogate zăcăminte din acest minereu de staniu se găsesc în Peninsula Malacca (Asia Sudică) și în Bolivia (America de Sud). Pe teritoriul U.R.S.S. zăcăminte de staniu se găsesc în Siberia de Răsărit (Hapcerang, etc.), în Altai și în Asia centrală. Minereul cel mai important de plumb din punct de vedere industrial este galena. Zăcăminte de galenă sunt cunoscute în multe părți ale pământului. In U.R.S.S. aceasta se găsește în Altai, în Cazahstan, în Caucazul de Nord, etc.

Extragerea germaniului aproape că nici nu se face în proporții industriale. Cantități mici din acest element se obțin ca produs secundar (de obiceiu sub formă de GeO_2), la prelucrarea unor minereuri de zinc. Topirea staniului ca și obținerea lui ca atare se face prin reducerea casiteritului cu cărbune. Metoda cea mai simplă pentru prelucrarea galenei constă în încălzirea acestui minereu până la roșu în prezența aerului, obținându-se astfel PbO, care se reduce după aceea cu ajutorul cărbunelui până la obținerea metalului curat.

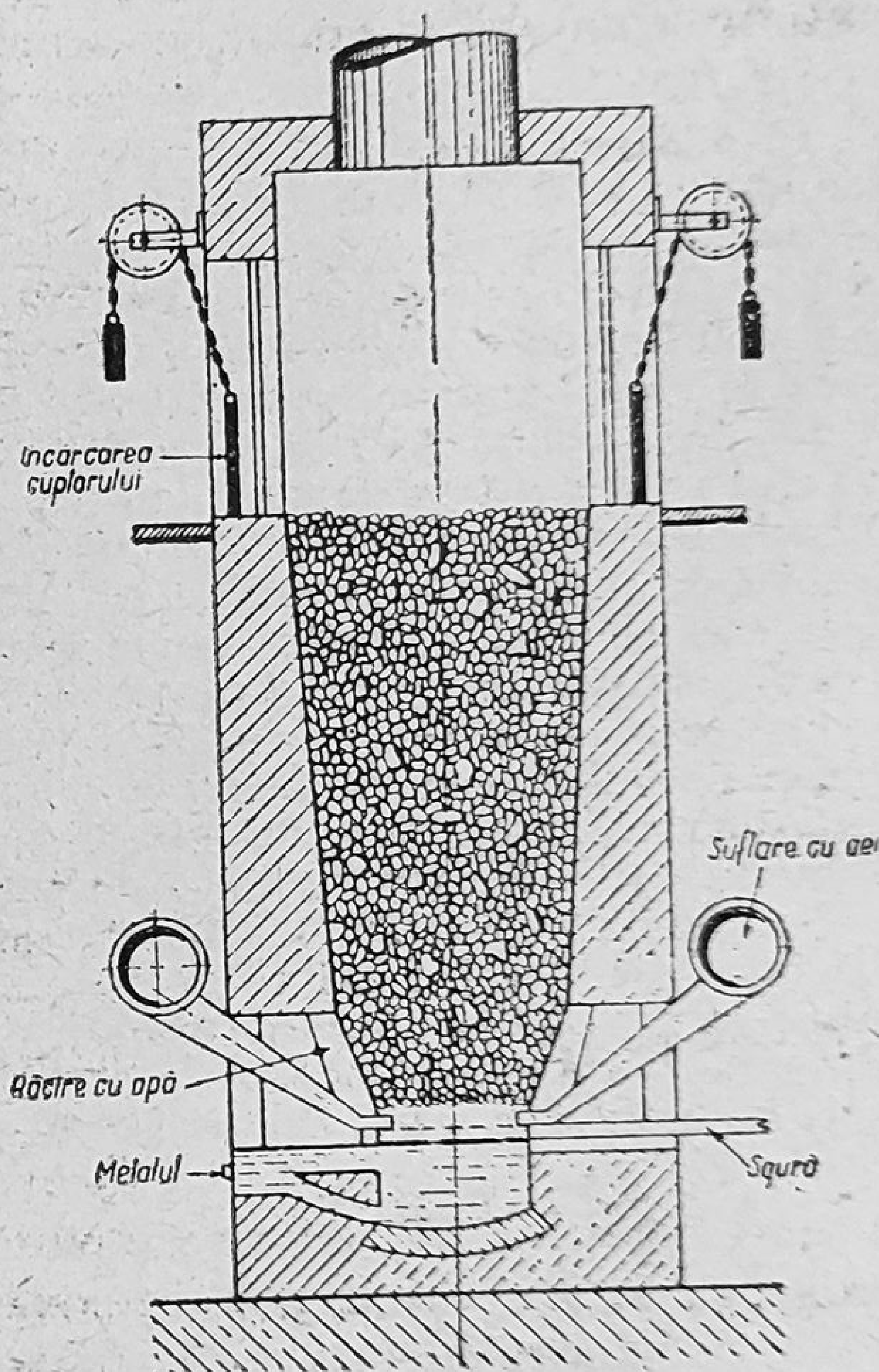


Fig. 239. — Schema cuptorului cu răcire pentru topirea plumbului.

3. Pentru obținerea germaniului metalic din germanit, acest minereu este tratat cu un amestec de acid sulfuric și acid azotic. Precipitatul de bioxid de germaniu hidratat, care se obține astfel ($xGeO_2 \cdot yH_2O$) este deshidratat prin încălzire și după aceea redus până la metal, prin calcinare până la incandescență în prezența cărbunelui. Germaniul se află de obiceiu în comerț sub formă de bioxid (GeO_2). Unele combinații ale lui se întrebuințează în medicină în cazuri de anemie avansată.

4. Procesul de topire a plumbului din minereurile sale are loc în așa numitele cuptoare cu răcire de apă (fig. 239), a cărui denumire ne indică și modul în care se produce răcirea în partea inferioară a cuptorului. Metoda electrolizei este cea mai indicată pentru purificarea plumbului metalic. In cazul acesta servește drept electrolit o soluție de $PbSiF_6$; anodul este alcătuit dintr'o placă de plumb tehnic, iar plumbul curat (99,99%) se depune pe catod.

Din punctul de vedere al proprietăților sale fizice, germaniul și ambii săi analogi sunt metale tipice. Unele constante sunt înșirate mai jos:

Proprietăți	Ge	Sn	Pb
Coloarea	cenușiu-albicios	alb-argintiu	albastru deschis
Greutatea specifică	5,4	7,3	11,3
Temperatura de topire (°C)	959	232	327
Temperatura de fierbere (°C)	2700	2270	1750
Conductibilitate electrică (Hg=1)	0,001	8	5

Duritatea și fragilitatea acestor elemente descrește repede în direcția Ge — Sn — Pb: în timp ce germaniul este destul de dur și foarte fragil, plumbul se sgârie ușor cu unghia și se desface în foi subțiri. Staniul ocupă un loc mijlociu. Indoirea bețișoarelor de staniu produce un pârâit caracteristic, cauzat de frecarea cristalelor între ele. Toate elementele acestei subgrupe formează aliaje între ele și cu multe alte metale. In unele cazuri, în timpul topirii, pot lua naștere anumiți compuși chimici (de exemplu cu magneziul combinația de tip Mg_2E).

5. In afară de staniul obișnuit se mai cunosc două stări alotropice ale acestui element. Sub + 13°, sub formă de praf, staniul este stabil, având o coloare cenușie. Viteza de trecere din starea obișnuită a staniului în această stare este extrem de mică la temperaturi imediat sub + 13°. De aceea o astfel de trecere, însoțită de transformarea obiectului de staniu într'un praf cenușiu, nu are loc de obiceiu. Totuși o astfel de trecere se poate observa la vasele antice din muzee cât și la medaliile confecționate din acest element.

Viteza de trecere la această stare alotropică (praf de coloare cenușie), se mărește mult cu scăderea temperaturii (atingând un maxim în jurul lui −50°, cât și atunci când staniul obișnuit vine în contact cu staniul la care modificarea a început. De aceea este posibilă o „molipsire" a obiectelor de staniu, unele dela altele, permițând astfel răspândirea acestei „boli", care se numește în mod foarte expresiv „ciuma staniului". Această „boală" s'a putut observa în evul mediu, când vasele de bucătărie ale păturilor exploatatoare erau confecționate mai ales din diferite aliaje care aveau la bază staniu. Acest fenomen s'a putut observa și mai bine la instrumentele muzicale de suflat, confecționate din staniu curat. Ciuma staniului o întâlnim și astăzi mai ales în depozitele unde se păstrează un timp mai îndelungat rezerve de staniu.

Stabilitatea stării obișnuite a staniului care cristalizează în sistemul pătrat, se află între limitele + 13 și 161°. Peste această temperatură staniul trece (la 200° pornește destul de repede) în sistemul rombic, care se caracterizează mai ales prin fragilitatea sa pronunțată. De aceea, încălzit la o temperatură de peste 200°, staniul se poate fărâmița ușor, obținându-se astfel un praf fin.

Germaniul metalic nu are până acum decât o întrebuințare practică foarte limitată: astfel el se întrebuințează uneori în domeniul radiofoniei, ca metal ce are o rezistență electrică maximă. Dimpotrivă, atât staniul cât și plumbul sunt metale a căror importanță pentru tehnica din zilele noastre este foarte mare. In stare curată, staniul se întrebuințează mai ales pentru cositorirea fierului, pentru a-l feri pe acesta de rugină („ tabla cositorită ", pentru industria conservelor). Cantități mari de staniu, sub formă de foițe subțiri (numite *staniol*) se întrebuințează pentru confecționarea condensatorilor în industria electrotehnică și la ambalajul diferitelor alimente. Plumbul se întrebuințează ca material de construcție în industria chimică (conducte, etc.), pentru confecționarea

tuburilor protectoare ale cablurilor electrice, pentru confecționarea plăcilor de acumulatoare, a alicelor, la umplerea gloanțelor. Cantități mari din aceste două metale se mai întrebuințează pentru prepararea unor serii de aliaje importante pentru tehnică. O întrebuințare practică importantă o au și unele combinații chimice ale lor. Toți compușii plumbului sunt foarte otrăvitori.

6. Cele mai importante aliaje de Sn cât și de Pb sunt diferitele *bronzuri* (aliaje de Cu și Sn), aliajele pentru rulmenți (*babitt*, care se obțin pe bază de Pb sau de Sn și care conțin fie Sb, fie Cu, iar câteodată Ca), aliajele pentru *tipografie* (5...30% Sn, 10...20% Sb, iar restul Pb) cât și aliajul moale care se întrebuințează pentru *lipituri*, care are următoarea compoziție : 30...70% Sn și 70...30% Pb. Influența compoziției acestui aliaj asupra proprietăților lui se poate vedea schematic în fig. 240. Acest aliaj se poate înlocui cu unul cu mult mai ieftin, care are compoziția 90% Pb, 6% Sn, 4% Sb.

7. Producția mondială de aliaje, a atins în anul 1800, 4000 tone, în anul 1900, 85 000 tone, în 1940, 250 000 tone. Producția mondială de plumb a atins în 1800, 30 000 tone, în anul 1900, 875000 tone, iar în anul 1940, 1 700 000 tone.

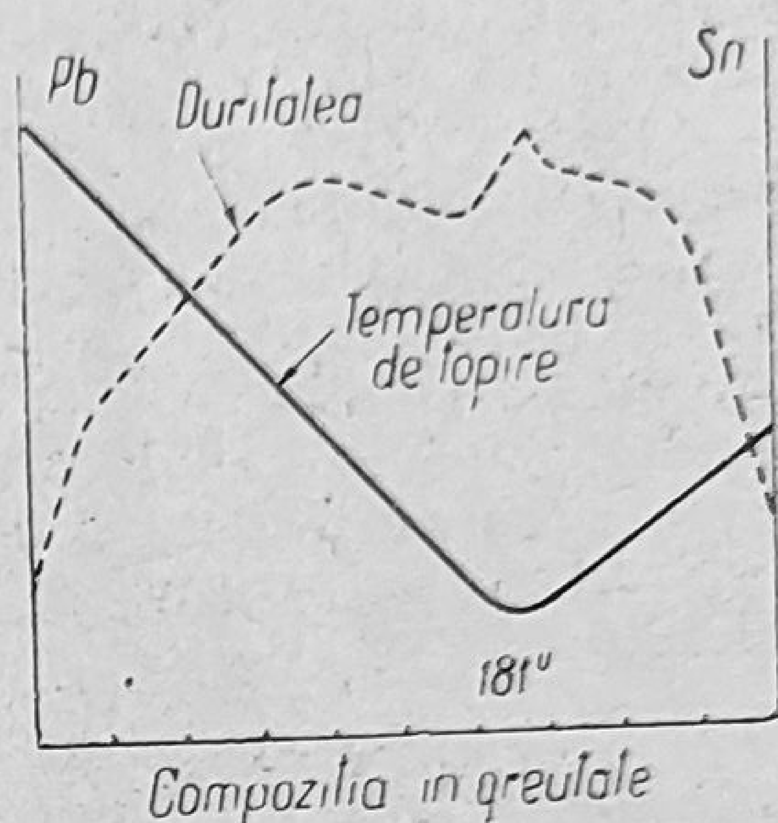


Fig. 240. — Proprietățile aliajelor de staniu și plumb.

8. Fiind introdus chiar în cantități foarte mici în organism (și aceasta în mod constant), plumbul nu se elimină, ci dimpotrivă, se aglomerează [înlocuind în parte calciul din $Ca_3(PO_4)_2$ din oase], influența lui otrăvitoare crescând treptat. Otrăvirea cu plumb este una din bolile profesionale a unor anumiți muncitori ce lucrează incontinuu cu aliaje sau preparate de plumb (de exemplu zețarii). Primele simptome ale unei otrăviri cronice consistă, în afară de o stare de slăbiciune generală, în apariția unor dungi cenușii pe gingii cât și dureri în regiunea stomacului. După aceea apar și dureri în regiunea mușchilor și în articulații, ducând în cele din urmă la o paralizie a unor anumite părți ale corpului; plumbul atacă și creerul, ceea ce determină anumite psihoze. Otrăviri acute cu plumb duc la atacarea gravă a tubului digestiv. Drept antidot se recomandă în astfel de cazuri lapte, albuș de ouă, și o soluție diluată de acid sulfuric.

Sub influența oxigenului din aer, germaniul și staniul nu suferă nicio schimbare, dar plumbul se oxidează repede. Din cauza aceasta obiectele de plumb sunt întotdeauna acoperite cu un strat de oxid și tot din cauza aceasta nu au o strălucire metalică. Stratul subțire de oxid impiedecă în cazul unei temperaturi normale oxidarea mai în adâncime a metalului, dar la încălzire plumbul se oxidează totuși încetul cu încetul în întregime. Prin încălzire la aer se oxidează și staniul. Germaniul se combină direct cu oxigenul abia la o temperatură de peste 700°.

Apa nu reacționează cu germaniul și staniul. Asupra plumbului ea are însă o anumită acțiune, îndepărtând de pe suprafața lui stratul protector de oxid, astfel încât oxidarea poate continua. Solventul optim pentru plumb este acidul azotic diluat, iar pentru staniu acidul clorhidric concentrat. In ceea ce privește seria lui Volta, Ge se situează între cupru și argint, iar Sn și Pb imediat înaintea hidrogenului. De aceea, multe metale le pot înlocui pe acestea din sărurile lor (de exemplu zincul).

9. Stabilitatea plumbului în raport cu apa este influențată destul de puternic de concentrația bioxidului de carbon disolvat în ea. Concentrații mici de bioxid de carbon determină formarea pe suprafața plumbului a unui strat practic insolubil de $PbCO_3$.

Dimpotrivă, atunci când CO_2 este disolvat în cantități mari, se formează carbonatul acid de plumb [$Pb(HCO_3)_2$], care trece ușor în soluție. Intrebuințarea unei ape pentru băut, care conține această sare, aduce după sine otrăvirea cu plumb. In Roma antică, unde conductele de apă erau făcute din plumb, astfel de otrăviri au fost, probabil, foarte răspândite. Analiza scheletelor vechilor Romani ne confirmă acest lucru, deoarece au fost găsite în ele cantități importante de plumb.

10. Elementele acestei subgrupe au o comportare foarte diferită față de diferiți acizi. *Acidul clorhidric* nu atacă germaniul. Staniul nu se disolvă decât foarte puțin în HCl diluat, în timp ce acidul clorhidric concentrat (mai ales la cald) îl atacă destul de ușor: $Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2$. Fiind în contact cu HCl diluat, plumbul se acoperă cu un strat greu solubil de $PbCl_2$, care împiedecă continuarea disolvării sale. O astfel de acțiune asupra plumbului o are și *acidul sulfuric*, dar numai în cazul când tăria acestuia nu depășește 80%. La concentrații mai mari, H_2SO_4 formează sulfatul acid de plumb $Pb(HSO_4)_2$, care se disolvă ușor și care nu mai apără plumbul de acțiunea acidului. Acidul sulfuric diluat nu atacă germaniul, iar Sn aproape că nu este atacat de acesta. In H_2SO_4 concentrat și fierbinte, aceste două elemente se disolvă, formând săruri de tipul $E(SO_4)_2$, cu degajare de SO_2. *Acidul azotic* acționând asupra germaniului, dă naștere unui precipitat de bioxid de germaniu hidratat, $xGeO_2 \cdot yH_2O$. O acțiune analoagă o are acidul azotic concentrat asupra staniului. Dimpotrivă, într'o soluție diluată și rece de HNO_3, staniul se disolvă încet, formând $Sn(NO_3)_2$. In acest caz, hidrogenul nu se degajă, deoarece reduce acidul azotic. Prin acțiunea acidului azotic asupra plumbului se formează imediat $Pb(NO_3)_2$. Această sare este insolubilă în acid azotic concentrat și împiedecă o acțiune continuată a acidului asupra metalului. Dimpotrivă, această sare se disolvă ușor în apă și din această cauză plumbul se disolvă ușor în acid azotic diluat.

Prin fierbere cu *baze*, germaniul și staniul se disolvă treptat, dând naștere sărurilor acidului, de tip H_2EO_3, punând în libertate hidrogenul conform ecuației:



$$Sn + H_2O + 2\,NaOH = Na_2SnO_3 + 2\,H_2$$

Asupra plumbului bazele au o acțiune cu mult mai înceată.

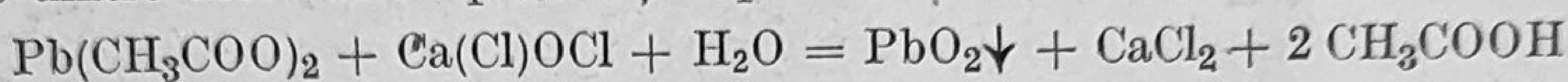
Pentru germaniul și analogii lui sunt caracteristice valențele 4 și 2. De aceea se cunosc două serii de derivați ai acestor elemente. Pentru germaniu, compușii în care acesta este tetravalent sunt cu mult mai caracteristici. In ceea ce privește staniul această diferențiere este cu mult mai puțin accentuată, cu toate că, în condiții normale, derivații staniului tetravalent sunt totuși mai stabili. Dimpotrivă, compușii plumbului în care acesta este bivalent sunt cu mult mai frecvenți. Derivații pentru Ge și Sn în care aceștia sunt bivalenți sunt reducători (foarte puternici), iar compușii plumbului tetravalent sunt oxidanți (tot foarte puternici). Insă trecerea dela o valență pozitivă mai mică spre una mai mare se produce mai ușor, de obiceiu, în mediu bazic, iar trecerea inversă într'un mediu acid. Din această cauză, proprietățile reducătoare ale germaniului și ale staniului bivalent sunt mai bine pronunțate într'un mediu bazic decât în mediu acid, în timp ce plumbul tetravalent, care este un oxidant foarte puternic în mediu acid, nu mai are aceste proprietăți într'un mediu bazic.

Pentru toate elementele acestei subgrupe se cunosc oxizii de tipul EO și EO_2. Primii poartă denumirea obișnuită de *oxizi*, secunzii de *bioxizi*. In strânsă legătură cu valențele cele mai tipice pentru ele, Ge și Sn încălziți până la roșu, la aer, se transformă în oxizi superiori, în timp ce Pb, în aceleași condiții, formează oxidul (PbO). Ceilalți oxizi pot fi obținuți numai prin metode indirecte.

Toți acești oxizi sunt corpuri solide. Oxidul de germaniu și cel de staniu sunt colorați în negru, PbO în galben roșcat, GeO_2 și SnO_2 în alb, iar PbO_2 în brun închis. In apă, toți acești oxizi, în afară de GeO_2, sunt aproape insolubili.

11. Bioxidul de germaniu (temperatura de topire 1115°), prezintă o mare importanță pentru industria sticlei optice, deoarece prin înlocuirea parțială a bioxidului de siliciu cu acesta se poate obține o sticlă foarte transparentă și care refractă puternic lumina. Bioxidul de staniu se întrebuințează în industria ceramicei și anume la fabricarea diferitelor emailuri și glazuri, cât și pentru șlefuirea sticlei. Oxidul de staniu se întrebuințează în industria sticlei (la fabricarea sticlei de rubiniu) și în tiporafgie (ca reducător). Oxidul de plumb se prezintă sub două forme: cea galbenă (masicotul) și cea galbenă roșcată litargă. Sub 489⁰, cea de a doua formă este stabilă. Oxidul de plumb se întrebuințează în industria sticlei (la fabricarea cristalului), în industia ceramicei (pentru glazuri și emailuri), în industria vopselelor (la fierberea unor coloranți minerali), în cea electrotehnică (la fabricarea acumulatoarelor), în medicină (plastru) și la prepararea unor chituri în amestec cu glicerină, care servesc la lipirea sticlei și a pietrelor. Bioxidul de plumb se întrebuințează la fabricarea chibriturilor.

12. SnO_2 și PbO tehnic se obțin prin încălzirea la roșu a metalelor respective în prezența aerului. Primul se topește foarte greu, iar cel de al doilea la 886° și fierbe la 1470°. Oxidul de staniu se obține prin încălzirea unei soluții de $SnCl_2$ cu o bază. La cca 400°, acesta se descompune astfel: $2\,SnO = SnO_2 + Sn$. Pentru obținerea PbO_2 se cunosc câteva metode tehnice. Dintre acestea, cea mai des întrebuințată este aceea care se bazează pe reacția dintre acetatul de plumb și hipocloritul de calciu, conform ecuației:



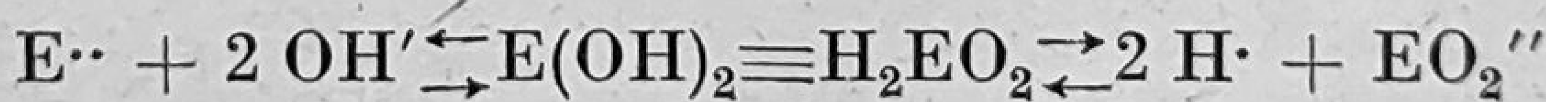
$$Pb(CH_3COO)_2 + Ca(Cl)OCl + H_2O = PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2\,CH_3COOH$$

La peste 280°, bioxidul de plumb, eliberând o parte din oxigen, trece în oxid.

13. După cum s'a arătat mai sus, dintre toți oxizii amintiți, numai bioxidul de germaniu este oarecum solubil în apă (cca 0,4 g în 100 g la 20°). Oxizii inferiori de (tipul EO) sunt destul de ușor solubili în acizi, în timp ce oxizii superiori (de tipul EO_2) se disolvă greu în aceștia. Acest fapt se referă mai ales la SnO_2, care trece în soluție numai după o încălzire îndelungată cu acid sulfuric concentrat. Oxizii germaniului sunt destul de ușor solubili în baze puternice, iar PbO_2, SnO și PbO se disolvă cu mult mai greu, în timp ce SnO_2 este în mod practic insolubil. In schimb, topit cu baze anhidre, bioxidul de staniu poate trece ușor în soluții.

Deoarece oxizii acestor elemente nu se combină aproape deloc direct cu apa, *hidroxizii* lor se obțin prin metode indirecte (prin acțiunea bazelor puternice asupra soluțiilor sărurilor respective). Acești hidroxizi se prezintă sub formă de precipitat alb [excepție fiind $Ge(OH)_2$ de coloare brună și $Pb(OH)_4$, de coloare brun roșcat]. In apă compușii germaniului sunt destul de solubili, iar solubilitatea celorlalți este destul de redusă

Din punct de vedere al proprietăților lor chimice, toți acești hidroxizi sunt compuși *amfoteri* tipici. Disocierea soluțiilor lor decurge (pentru simplificare nu vom ține seama de mersul ei treptat) conform ecuațiilor:

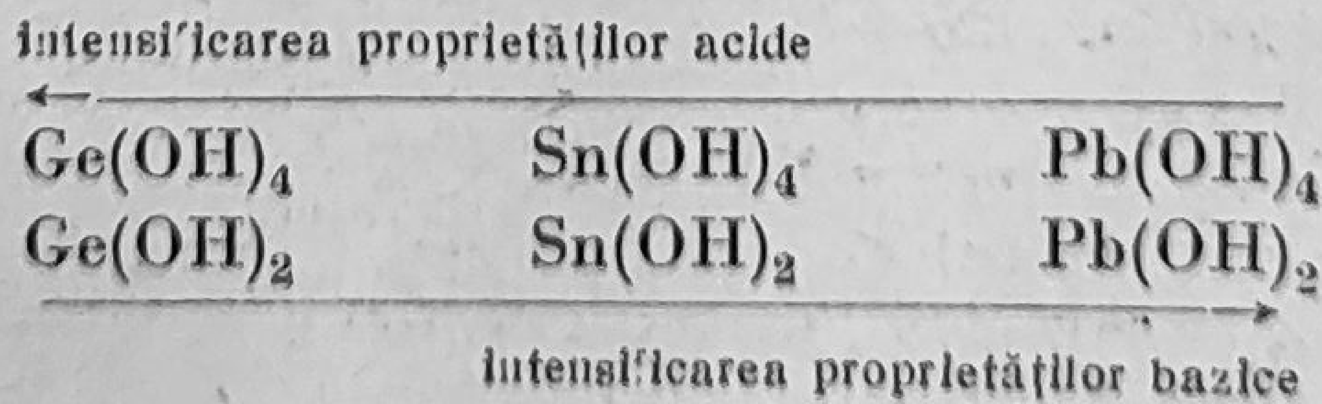


$$E^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows E(OH)_2 \equiv H_2EO_2 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + EO_2''$$



$$E^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' \rightleftarrows E(OH)_4 \equiv H_4EO_4 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + EO_3'' + H_2O$$

Predominarea unuia sau a celuilalt sens al disocierii la diferiți hidroxizi reiese din următoarea schemă:



Cele mai puternice proprietăți acide le întâlnim la hidroxidul de germaniu (tetravalent), care cu toate acestea este un acid foarte slab. Disocierea acidă acid, la cel de al doilea în schimb proprietățile bazice. Hidroxidul de plumb predomină și la $Ge(OH)_2$ și la $Sn(OH)_4$. Pentru $Pb(OH)_4$ și $Sn(OH)_2$ ambele sensuri sunt la fel de puternic manifestate. La primul hidroxid predomină cu ceva caracterul $Pn(OH)_2$ transmite apei o reacție bazică, ceea ce ne arată că aici predomină disocierea bazică.

Din cauza caracterului lor amfoter, acești hidroxizi se disolvă ușor atât în baze puternice cât și în acizi. In primul caz se formează sărurile acizilor de tipul H_2EO_3 sau H_2EO_2, ce conțin Ge, Sn sau Pb în compoziția *anionului*. In cazul al doilea se formează sărurile acestor elemente cât și acizii respectivi cu *cationii* $E^{\cdot\cdot}$ sau $E^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

14. Hidroxizii $E(OH)_2$ și $E(OH)_4$ sunt cei mai simpli compuși de acest fel. In realitate, precipitatele conțin cantități variate de apă, iar compoziția lor se poate exprima prin următoarele formule mai generale : $x\,EO \cdot y\,H_2O$ și $x\,EO_2 \cdot y\,H_2O$. Pentru unele forme hidratate se cunosc și compușii complecși respectivi. Astfel de exemplu, pentru hidratul $SnO_2 \cdot 4\,H_2O$ sunt cunoscute sărurile complexe ale acidului de staniu și molibden, de tipul $M_8[Sn(Mo_2O_7)_6]$, în care M este metalul monovalent. De asemenea se cunoaște și pentru germaniu acidul complex de compoziție analoagă.

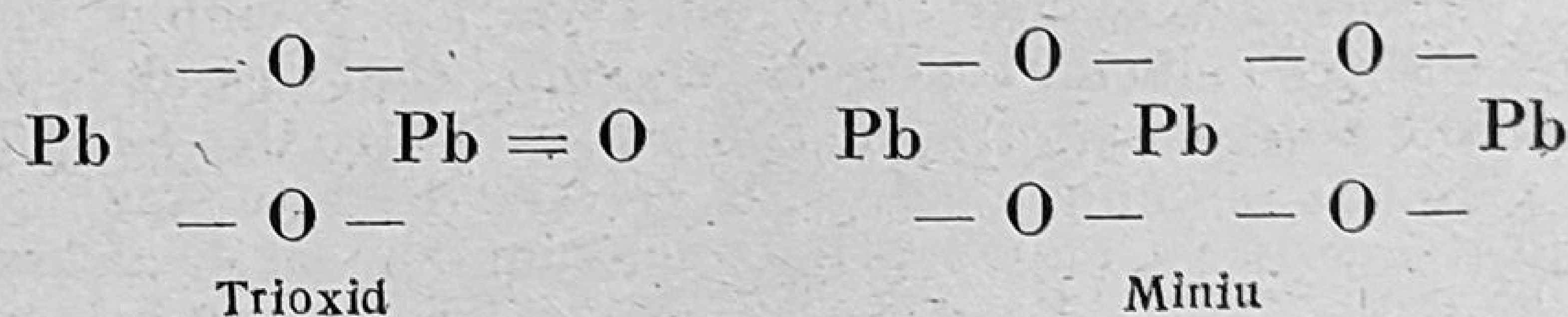
15. In timpul neutralizării treptate a soluțiilor diluate acide (0,01... 0,1 *M*) ale ărurilor staniului și ale plumbului bivalent. $Sn(OH)_2$ și $Pb(OH)_2$, acestea precipită la un pH = 2 respectiv pH = 6. Constanta primei faze de disociere bazică a $Pb(OH)_2$ [conform ecuației $Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOH^{\cdot} + OH'$] este egală cu $1 \cdot 10^{-3}$. Constanta celei de a doua faze de disociere bazică ($EOH^{\cdot} \rightleftarrows E^{\cdot\cdot} + OH'$) pentru $Sn(OH)_2$ și $Pb(OH)_2$ este egală cu $1 \cdot 10^{-12}$, respectiv $2 \cdot 10^{-8}$, iar constanta primei faze de disociere acidă pentru H_2PbO_2 este egală cu $1 \cdot 10^{-11}$. Hidroxidul germaniului tetravalent are următoarele constante de disociere acidă : $K_1 = 2 \cdot 10^{-9}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$.

16. Hidroxidul staniului tetravalent (cât și ceilalți mai sus amintiți, dar într'o măsură mai mică), au un caracter pronunțat de *gel*. Proaspăt obținut (de exemplu prin acțiune de NaOH asupra $SnCl_4$), el conține cantități importante de apă și analiza cu raze Röntgen nu ne indică vreo structură cristalină la acest produs. După un timp mai îndelungat prin păstrare în soluție ori prin încălzire, se produce o transformare lentă. Acest proces constă probabil într'o polimerizare a moleculelor de $x\,SnO_2 \cdot y\,H_2O$ cu separarea apei. Astfel se obțin particule din ce în ce mai mari și mai sărace în apă. La un anumit stadiu de transformare, razele Röntgen indică o structură microcristalină acestui gel (care corespunde structurii SnO_2). Astfel de geluri cu o structură cristalină interioară bine evidențiată se pot obține direct prin acțiunea acidului azotic concentrat asupra staniului metalic.

Paralel cu transformarea fizică a gelului de SnO_2 se produc și transformări chimice. Deosebirea din punct de vedere chimic a celor două stadii extreme —gelul proaspăt precipitat și cel vechiu — este așa de mare, încât trebue să le cercetăm în parte. Prima modificare se cunoaște sub denumirea de acid α-stanic și se obține din săruri, iar cea de a doua, obținută prin acțiunea acidului azotic concentrat asupra staniului metalic, se numește acid β-stanic. In timp ce trecerea dela forma α în forma β se produce dela sine în mod treptat, trecerea inversă nu se poate realiza decât prin topirea formei β cu baze și apoi tratarea acestui amestec cu acid. In tabela de mai jos se arată cum se comportă ambele forme față de HCl și KOH.

Acidul α-stanic	Acidul β-stanic
Prin acțiunea HCl concentrat se disolvă ușor, formând $SnCl_4$.	Prin acțiunea HCl concentrat nu se produc schimbări vizibile la precipitat. Diluat cu apă, precipitatul peptizează, formând astfel un sol transparent. Adăogându-i-se HCl concentrat sau o soluție concentrată de Na_2SO_4, coagulează din nou, iar acidul β-stanic se precipită din nou.
Prin acțiunea soluțiilor de KOH (concentrate și diluate), se disolvă ușor formând K_2SnO_3. Această sare poate fi obținută și în stare cristalină ($K_2SnO_3 \cdot 3\,H_2O$).	Intr'o soluție concentrată de KOH nu se disolvă. Prin diluare puternică cu apă, precipitatul se peptizează și se formează un sol transparent. Săruri cristaline nu se mai pot obține din acesta. Prin evaporarea solului, se obține gelul de SnO_2, care conține baza adsorbită.

Din hidratul oxidului de plumb PbO_2, care acționează ca un acid și $Pb(OH)_2$, care acționează ca bază, se obțin doi oxizi de plumb amestecați Pb_2O_3 (*trioxid*), de coloare portocalie și Pb_3O_4 (*miniu de plumb*), de coloare roșie. După cum se vede din formulele descompuse de mai jos, primul oxid poate fi considerat ca sarea de plumb a acidului H_2PbO_3 (*meta*), iar cel de al doilea ca sarea acidului H_4PbO_4 (*orto*) :



Trioxid   Miniu

Pb_2O_3 nu are deocamdată nicio întrebuințare practică. Praful de miniu amestecat cu un uleiu sicativ se întrebuințează ca vopsea, mai ales pentru acoperirea obiectelor de fier cu un strat protector contra ruginei, ca și la încheeturile conductelor pentru etanșare. In afară de aceasta, miniul se mai întrebuințează în industria sticlei și ceramicei, la obținerea bioxidului de plumb și ca oxidant puternic, etc.

17. Structura celor doi oxizi reprodusă mai sus se sprijină pe acțiunea lor cu acidul azotic diluat. Astfel, de exemplu, în cazul miniului, 2/3 din plumbul lui se disolvă, formând $Pb(NO_3)_2$, iar cealaltă treime se menține sub formă de PbO_2. Acest lucru demonstrează clar că în molecula de miniu sunt 2 atomi de plumb bivalent și 1 atom de plumb tetravalent, fapt ce este arătat și de formula lui structurală. In același mod se explică și formula structurală a celuilalt oxid de plumb (Pb_2O_3).

18. Ambii oxizi se pot obține prin amestecul soluțiilor alcaline de $Pb(OH)_2$ și $Pb(OH)_4$. Dacă acest amestec este slab alcalin, atunci el precipită primul dintre acești oxizi (trioxidul) în forma sa hidratată $Pb_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, iar în cazul unor concentrații mari, precipită miniul. In tehnică, acesta se obține prin încălzire de PbO în aer până la 450 00°, când are loc reacția dintre PbO și oxigen. Incălzit peste 550°, miniul pierde oxigenul, trecând iarăși în PbO. Greutatea specifică a miniului este de cca 9. In apă este practic nsolubil.

Sărurile acidului de tip H_2EO_3, care se obțin prin acțiunea oxizilor sau hidroxizilor cu baze puternice, sunt denumite *germanați*, *stanați* și *plumbați*. Numai unele dintre ele (sărurile de Na și K) se disolvă ușor în apă, celelalte sunt aproape insolubile, descompunându-se însă ușor cu ajutorul acizilor. Din cauză că acizii de tipul H_2EO_3 sunt foarte slabi, soluțiile sărurilor lor, hidrolizate, au o reacție puternic bazică. Majoritatea compușilor de acest fel sunt incolori. Stanatul de sodiu cristalin ($Na_2SnO_3 \cdot 3\,H_2O$) se întrebuințează în industria textilă (mai ales ca fixător pentru vopsitul țesăturilor).

19. In afară de sărurile *meta*, care sunt derivații formei hidratate H_2EO_3 (adică $EO_2 \cdot H_2O$), se cunosc și sărurile acizilor *orto* H_4EO_4 (adică $EO_2 \cdot 2\,H_2O$) cât și *hexa-oxi-acizii* complecși $H_2[E(OH)_6]$, (adică $EO_2 \cdot 4\,H_2O$). De tipul acestor săruri este și stanatul de sodiu $Na_2[Sn(OH)_6]$, care are aceeași structură ca și majoritatea celorlalți stanați. Acest tip de compus este probabil caracteristic (cel puțin în soluție) și pentru plumbați ca și pentru germanați.

20. *Vopsirea țesăturilor* se realizează fie prin metoda aplicării coloranților pe suprafața firelor, fie prin introducerea particulelor coloranților în interiorul porilor firelor. Aceasta se obține prin mai multe metode. In unele cazuri, țesătura este îmbibată cu soluția coloidală a colorantului (care constă dintr'o soluție în apă a diferiților coloranți organici) și după aceea, prin acțiunea electroliților, se produce coagularea acestei soluții în interiorul porilor: în alte cazuri țesătura este îmbibată cu o soluție de o substanță, care ea însăși nu este colorantă, însă printr'o prelucrare chimică adecvată (de exemplu prin acțiunea unor oxidanți), această substanță poate să fie transformată într'un colorant insolubil, care rămâne fixat înăuntrul porilor firelor. Totuși, destul de des (mai ales când se vopsește bumbacul), poate fi întrebuințată numai una din aceste două metode. Astfel se recurge la metoda de colorare prin *fixare*. Această metodă se bazează pe impregnarea unei substanțe care se fixează ușor pe suprafața firelor și care are în același timp proprietatea de a adsorbi ușor colorantul. Deoarece din grupul unor astfel de substanțe fac parte foarte mulți oxizi hidratați (în particular $x\,SnO_2 \cdot y\,H_2O$), în calitate de fixator se pot întrebuința sărurile care prin hidroliză dau hidroxizii respectivi (de exemplu Na_2SnO_3).

21. Spre deosebire de siliciu, compușii *peroxidici* sunt destul de caracteristici pentru germaniu. Astfel au fost obținute sărurile de compoziția $Na_2GeO_5 \cdot 4\,H_2O$ și $M_2Ge_2O_7 \cdot 4\,H_2O$ (unde M = Na sau K), stabile numai sub 0°. In ceea ce privește staniul, se cunoaște numai un derivat de tipul peroxid, $Na_2Sn_2O_7 \cdot 3\,H_2O$, iar plumbul nu dă deloc astfel de compuși.

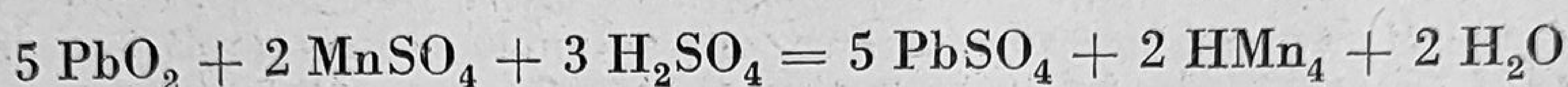
Din cauză că hidroxizii germaniului, staniului și plumbului au proprietăți bazice foarte slabe, sărurile lor cu cationii E^{4+} în soluție apoasă hidrolizează foarte bine. Cea mai mare importanță dintre toate combinațiile de acest fel o au cele de tipul $EHal_4$ cunoscute pentru toate elementele din grupa aceasta și halogenuril (în afară de $PbBr_4$ și PbJ_4). Din punct de vedere al proprietăților lor fizice, halogenurile în chestiune (în afară de SnF_4 și PbF_4) se aseamănă mai degrabă cu compușii analogi de Si și C decât cu sărurile tipice. Așa, de exemplu, $SnCl_4$ este un lichid incolor, care fierbe la 114° și se solidifică la — 32°.

Cea mai caracteristică proprietate a halogenurilor $EHal_4$ constă în ușurința cu care intră în *reacții de adiție*. De exemplu, $SnCl_4$ formează ușor complecși cu H_2O, NH_3, cu oxizii azotului, cu PCl_5, etc. precum și cu alcoolii, eterii și alți compuși organici. Foarte stabili sunt compușii complecși ai celor mai mulți halogenuri $EHal_4$ cu acizii halogenurilor [mai ales de tipul $H_2(EHa_6)$] și sărurile acestor acizi complecși. Astfel sarea complexă ce cristalizează din soluțiile amestecate ale $SnCl_4$ și NH_4Cl de compoziție $(NH_4)_2[SnCl_6]$ se întrebuințează sub denumirea de „pinksalz" drept fixator la colorarea țesăturilor. Soluția acestei sări dă o reacție neutră la hârtia de turnesol. In concentrații destul de mari, ea hidrolizează chiar prin fierbere.

Cea mai importantă halogenură din punct de vedere practic, este tetraclorura de staniu ($SnCl_4$). In tehnică, ea se obține prin acțiunea clorului anhidru asupra tablelor vechi. Clorul anhidru nu are nicio acțiune asupra fierului, în timp ce stratul de staniu care îl acoperă se transformă ușor în $SnCl_4$. O astfel de regenerare a staniului din cauza valorii însemnate a corpurilor lui are o importanță economică foarte mare. Tetraclorura de staniu se întrebuințează mai ales în vopsitorie (ca mordant).

Sărurile oxiacizilor cu Ge, Sn și Pb tetravalenți sunt combinații puțin caracteristice și nu se cunosc decât în număr foarte redus. Astfel s'au obținut sulfații $E(SO_4)_2$ cât și sărurile plumbului tetravalent cu unii acizi organici, ca de exemplu acetatul de plumb, $Pb(CH_3COO)_4$. In apă toate aceste săruri hidrolizează.

Derivații plumbului tetravalent sunt oxidanți foarte puternici. Astfel într'un mediu puternic acid (prin fierbere cu o soluție de acid sulfuric 30%) PbO_2 oxidează Mn bivalent până la acidul permanganic, cu toate că acesta din urmă este el însuși un oxidant foarte puternic. Reacția decurge conform ecuației :



$$5\,PbO_2 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,PbSO_4 + 2\,HMn_4 + 2\,H_2O$$

22. Ca și alte halogenuri de tipul $EHal_4$, tetraclorura de staniu (densitatea = 2,2) fumegă în aer (din cauza hidrolizării cu vaporii de apă ce se găsesc în atmosferă). Ea se amestecă cu mulți solvenți puțin polari (de exemplu CS_2), fiind ea însăși un solvent foarte bun pentru mulți neelectroliți (J_2, P, S, etc.). Dintr'o soluție apoasă concentrată, tetraclorura de staniu precipită de obiceiu (între 19...56°), sub formă de cristale hidratate incolore, delicvescente, $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$.

23. Iată câteva din proprietățile fizice ale unor halogenuri de tipul $EHal_4$.

Substanța	GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeJ_4	SnF_4	$SnBr_4$	SnJ_4	PbF_4	$PbCl_4$
Coloarea	incolor	incolor	incolor	galben	incolor	incolor	galben	incolor	galben
Temperatura de topire (°C)	—15 (sub pres.)	—50	+26	146	705	31	144	600	—15
Temperatura de fierbere (°C)	—37	86	186	375		202	341		

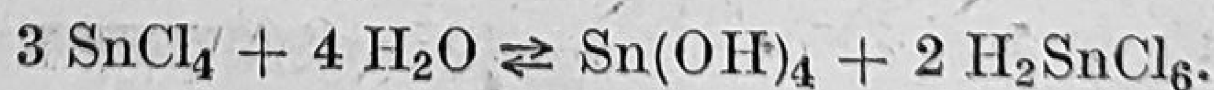
Fluorura plumbului tetravalent se obține prin acțiunea fluorului asupra PbF_2 la 250°. Tetraclorura de plumb este foarte nestabilă, descompunându-se chiar în condiții obișnuite în $PbCl_2$ și Cl_2.

24. Pentru germaniu (ca și la siliciu), se cunoaște numai *acidul germanofluorhidric* (H_2GeF_6) și sărurile sale. Dimpotrivă, în cazul Sn și Pb, sărurile acizilor complecși s'au obținut pentru toate halogenurile $EHal_4$, chiar și pentru acelea ce nu sunt cunoscute în stare liberă. Astfel se cunosc derivații plumbului $H_2[PbBr_6]$ și $H_2[PbJ_6]$. In afară de compușii complecși fluorați ai staniului, $H_2[SnF_6]$, mai sunt cunoscuți și compușii $H_4[SnF_8]$, iar pentru plumb compușii de tipul $H_4[PbF_8]$ sunt chiar mai stabili. Sub formă de cristale hidratate au fost obținuți unii acizi complecși în stare liberă, ca de exemplu $H_2SnCl_6 \cdot 6\,H_2O$ și $H_2SnBr_6 \cdot 8\,H_2O$. Fluorurile complexe ale plumbului tetravalent sunt interesante prin faptul că prin descompunerea lor termică poate fi obținut fluorul în stare liberă. Astfel prin încălzirea $K_3[PbF_7]$ peste 250° descompunerea are loc conform ecuației :



$$K_3[PbF_7] = 3\,KF + PbF_2 + F_2$$

25. Formarea în soluții a acizilor liberi de tipul $H_2[EHal_6]$ este condiționată de hidroliza necompletă a halogenurilor $EHal_4$. Luând în considerare această condiție, ecuația hidrolizei tetraclorurii de staniu se poate scrie astfel :



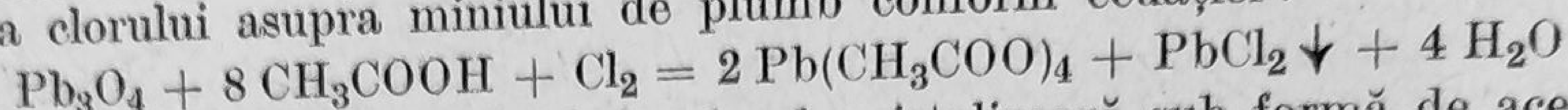
$$3\,SnCl_4 + 4\,H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 2\,H_2SnCl_6.$$

După cum se vede din această ecuație, numai a treia parte din cantitatea de $SnCl_4$ din soluție hidrolizează, însă această hidroliză merge până la capăt, adică până la stadiul în stare liberă.

26. Dintre compuşii acestor elemente, care conţin în acelaşi timp oxigenul cât şi halogenul, amintim oxiclorura de germaniu, $GeOCl_2$, având o compoziţie asemănătoare cu fosgenul. Această substanţă este un lichid incolor, uleios şi insolubil în solvenţii obişnuiţi. Se solidifică la $-56°$. In apă $GeOCl_2$ se descompune repede, fără să formeze acidul germanic, ci $Ge(OH)_2$. Produsele descompunerii termice pentru $GeOCl_2$ sunt: clorul şi oxidul de germaniu. Acesta din urmă se obţine colorat în galben, formă care la o temperatură de peste 650° trece în starea obişnuită de coloare neagră.

27. *Sulfatul de staniu* $[Sn(SO_4)_2]$ se obţine prin acţiunea acidului sulfuric concentrat şi fierbinte asupra staniului metalic. Din soluţie el precipită sub forma de ace incolore, de compoziţia $Sn(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. Praful galben cristalin $Pb(SO_4)_2$ se poate obţine prin electroliza unei soluţii de 80% H_2SO_4, electrozii fiind de plumb. Cu sulfaţii de K, Na, etc., sulfatul de plumb formează săruri duble de coloare galbenă, de compoziţie $M_2[Pb(SO_4)_3]$. In apă, sulfatul de plumb hidrolizează complet, separându-se PbO_2.

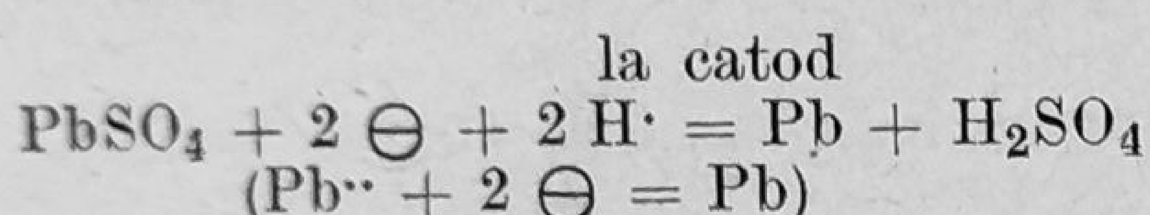
Tetraacetatul de plumb $[Pb(CH_3COO)_4]$ se formează prin acţiunea acidului acetic cald şi a clorului asupra miniului de plumb conform ecuaţiei:



$$Pb_3O_4 + 8\,CH_3COOH + Cl_2 = 2\,Pb(CH_3COO)_4 + PbCl_2\downarrow + 4\,H_2O$$

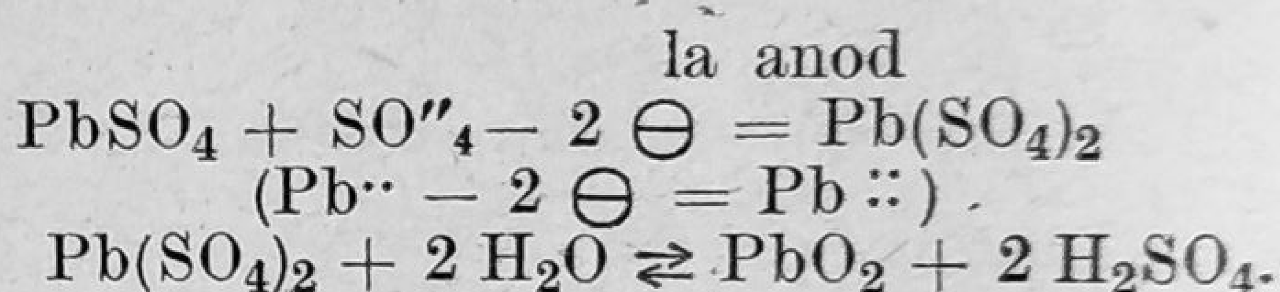
Prin răcirea soluţiei, tetraacetatul de plumb cristalizează sub formă de ace albe, care se topesc la 175°. In mod analog se pot obţine sărurile plumbului tetravalent şi cu alţi acizi organici.

28. Din cauza proprietăţilor lui puternic oxidante şi deoarece hidrolizează uşor, $Pb(SO_4)_2$ se întrebuinţează mult la *acumulatoarele de plumb* (fig. 241). Acumulatoarele se compun din plăci de plumb în formă de reţea, care se umplu cu PbO şi apă şi care se aşează într'o soluţie de acid sulfuric 30% (densitate 1,2). Conform reacţiei care va avea loc: $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$, pe suprafaţa plăcilor se formează un strat de sulfat de plumb insolubil. Dacă se trece acum un curent electric continuu prin întregul sistem după sensul indicat de săgeată (fig. 242 *A*)—schema acţiunii acumulatorului de plumb), atunci la plăcile ce servesc drept catod şi anod au loc următoarele reacţii (procese de încărcare):



la catod

$$PbSO_4 + 2\,\ominus + 2\,H^{\cdot} = Pb + H_2SO_4$$
$$(Pb^{\cdot\cdot} + 2\,\ominus = Pb)$$

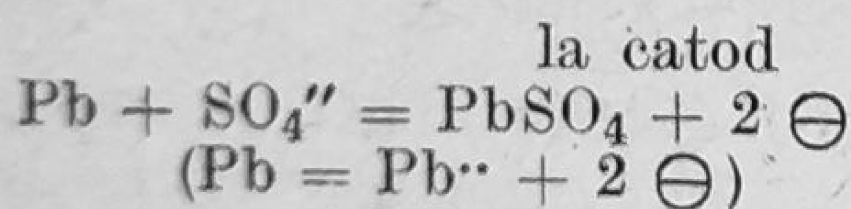


la anod

$$PbSO_4 + SO''_4 - 2\,\ominus = Pb(SO_4)_2$$
$$(Pb^{\cdot\cdot} - 2\,\ominus = Pb^{::})$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

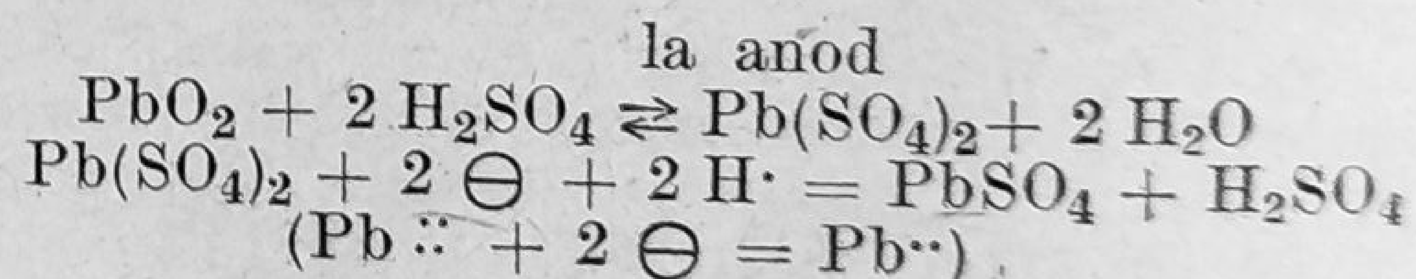
Astfel, când se porneşte curentul, plăcile catodice se transformă într'o masă buretoasă de plumb metalic, cele anodice în PbO_2, iar concentraţia de acid sulfuric în soluţie se măreşte.

Dacă ambii poli nu sunt legaţi între ei printr'un conductor, acumulatorul poate să se păstreze încărcat multă vreme. Dacă însă sistemul nu este întrerupt, curentul electric începe să circule dela un pol către celălalt în direcţia arătată de săgeată (fig. 242 *B*). Producerea curentului este determinată în acest caz, de reacţiile ce au loc la ambii poli (procese de descărcare):



la catod

$$Pb + SO_4'' = PbSO_4 + 2\,\ominus$$
$$(Pb = Pb^{\cdot\cdot} + 2\,\ominus)$$



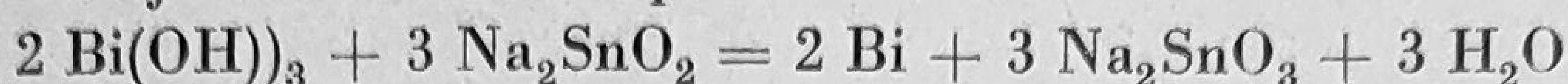
la anod

$$PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2\,\ominus + 2\,H^{\cdot} = PbSO_4 + H_2SO_4$$
$$(Pb^{::} + 2\,\ominus = Pb^{\cdot\cdot})$$

Este clar că aceste procese inverse au loc atunci când acumulatorul se descarcă. In timp ce la baza acestui fenomen stă reacţia ce are loc cu absorpţie de energie şi când electronii dela un $Pb^{\cdot\cdot}$ se deplasează către celălalt, prin procesul de descărcare, se produce degajare de energie, electronii atomului neutru de plumb fiind atraşi de ionul $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Curentul electric care se produce la descărcare în acumulatorul de plumb are un potenţial de cca 2 V. Legând o serie de astfel de acumulatoare, se poate obţine o baterie de acumulatoare destul de puternică pentru a asigura lucrul unei locomotive electrice.

Sărurile acidului de tipul H_2EO_2 se numesc *germaniţi* respectiv *staniţi* şi *plumbiţi*. Din punct de vedere al proprietăţilor lor, ele se aseamănă cu germanaţii stanaţii şi plumbaţii, însă se deosebesc de aceştia prin faptul că sunt cu mult mai puţin stabili şi nu au fost obţinuţi până acum în sare cristalină. Fiind acizi foarte

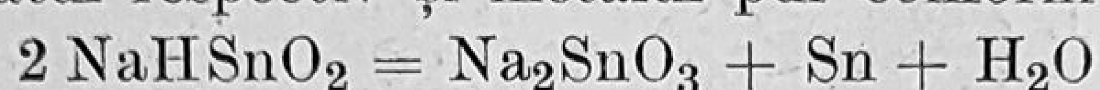
slabi, ei reacționează mai ales ca acizi monobazici și dau naștere unor săruri acide $MHEO_2$ (unde M = Na sau K) și care hidrolizează puternic în soluții. Prin acțiunea oxidanților asupra lor, ele se transformă ușor în germanați, etc. Această proprietate este mai accentuată la germaniții și staniții, care sunt reducători foarte puternici. De exemplu hidroxidul bismutului tetravalent se reduce cu ajutorul stanitului până la metal:



$$2\,Bi(OH))_3 + 3\,Na_2SnO_2 = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$$

Pe proprietățile accentuate de reducător ale stanitului de Na se bazează folosirea acestuia la vopsitul țesăturilor. Ca și toți ceilalți compuși ai staniului bivalent, această sare este otrăvitoare.

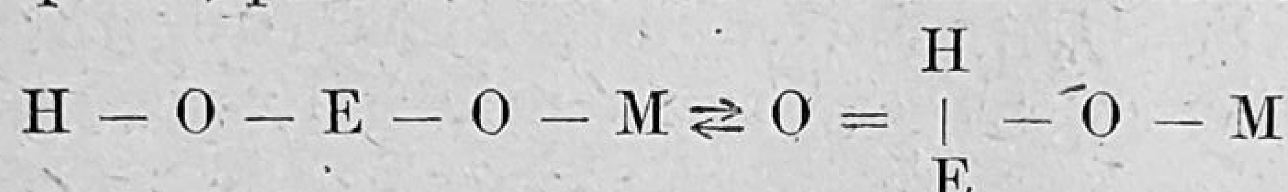
29. Pentru a preîntâmpina hidroliza staniților, soluțiile lor trebue să conțină un exces de bază. In cazul când concentrația acesteia este relativ mică, în soluție are loc reacția lentă de descompunere conform ecuației: $NaHSnO_2 = NaOH + SnO$. Ca rezultat al acestei reacții, soluția de stanit fiind păstrată o vreme mai îndelungată (reacția decurge mai repede prin încălzire), se colorează în negru. In prezența unor concentrații mari ale excesului de bază, reacția de descompunere decurge în alt mod și anume se formează stanatul respectiv și metalul pur conform reacției:



$$2\,NaHSnO_2 = Na_2SnO_3 + Sn + H_2O$$

Din cauza formării staniului metalic în praf fin, atunci când are loc o astfel de reacție, soluția se colorează în negru.

30. In cazul sărurilor de tipul $MHEO_2$, în care intră elementele din grupa IV, poate să aibă loc tautomeria următoare:



$$H-O-E-O-M \rightleftarrows O = \overset{H}{\underset{E}{|}} - O - M$$

Pentru seria de elemente Pb — Sn — Ge — Si — C, derivaților pentru plumb (plumbiții) le corespunde probabil prima din aceste structuri, iar derivaților carbonului (sărurile acidului formic) cea de a doua. Dintre elementele intermediare, pentru siliciu este de asemenea caracteristică structua a doua pe când în cazul germaniului și staniului este probabil echilibrul ambelor forme de mai sus

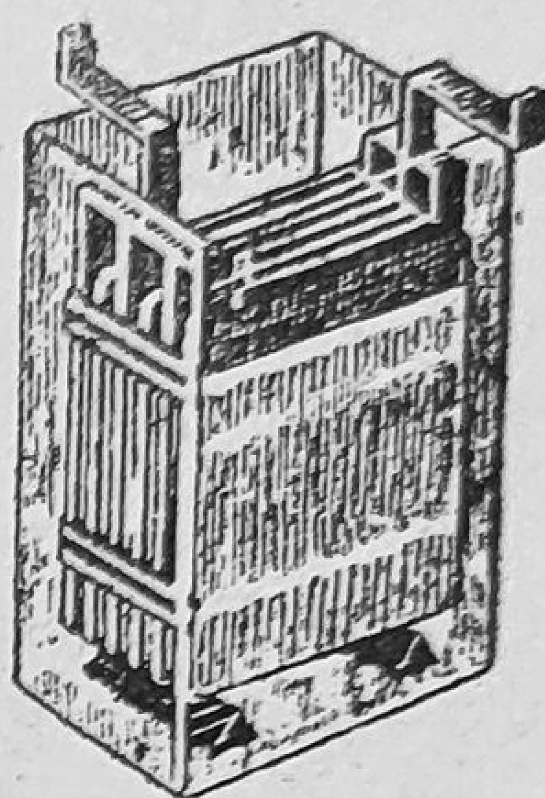


Fig. 241. — Acumulator de plumb.

Spre deosebire de halogenurile $EHal_4$, compușii halogenați ai Sn și Pb bivalenți au un caracter bine conturat de săruri tipice. Toate cristalizează

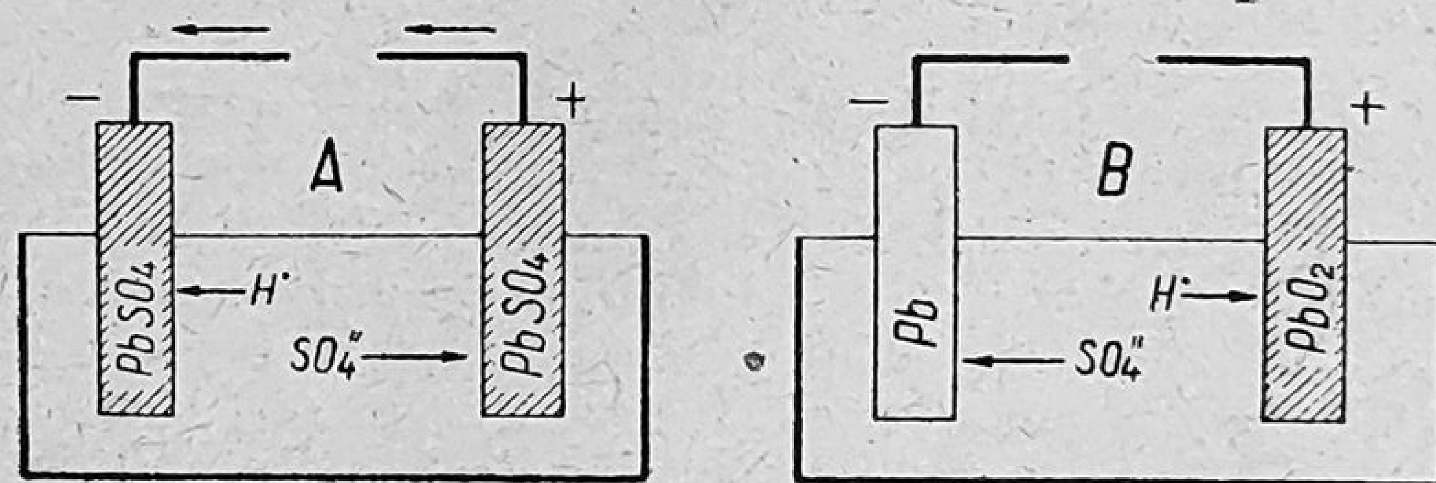


Fig. 242. — Schema activității acumulatorului de plumb.

ușor, se topesc și fierb numai la temperaturi relativ mari și hidrolizează în soluție cu mult mai slab decât halogenurile respective de tipul $EHal_4$. Dimpotrivă halogenura germaniului bivalent, destul de nestabilă și care nu este bine studiată, se apropie din punct de vedere al proprietăților ei de halogenurile de tipul $EHal_4$. Așa, de exemplu $GeCl_2$ este o masă cristalină, incoloră, care se descompune chiar sub 100^0.

In legătură cu slăbirea proprietăților bazice ale hidroxizilor $Pb(OH)_2$ — $Sn(OH)_2$ — $Ge(OH)_2$, sărurile lor hidrolizează mai puternic în ordinea

enumerării făcute, în timp ce sărurile cu Pb bivalent nu hidrolizează decât în mică măsură, derivații Ge bivalent se descompun aproape complet în apă, în cazul unor soluții foarte diluate. Sărurile cu Sn·· dețin o poziție medie din acest punct de vedere.

Majoritatea sărurilor cu Sn·· sunt incolore și ușor solubile în apă. Din cauza tendinței accentuate a ionilor Sn·· de a trece în Sn····, compușii staniului bivalent (într'o și mai mare măsură compușii germaniului bivalent) au proprietăți de reducători puternici. Soluțiile lor se oxidează treptat, chiar cu ajutorul oxigenului din aer. Această oxidare se accelerează simțitor sub influența luminii.

Cea mai mare importanță practică dintre sărurile cu Sn·· o are *clorura de staniu* ($SnCl_2$), care se găsește în comerț de obiceiu sub formă de cristale incolore, cu compoziția $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (sare de staniu). In tehnică, clorura de staniu se obține prin disolvarea Sn în HCl. Această sare se întrebuințează mai ales la vopsitul țesăturilor, la sinteza coloranților organici și în chimia analitică, fiind un reducător foarte puternic. Așa, de exemplu, sărurile mercurului se reduc cu ajutorul ei până la metal:



$$HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg$$

Clorura de staniu servește ca materie primă pentru obținerea celorlalți compuși de Sn.

Sărurile oxiacizilor staniului (și germaniului) bivalenți sunt relativ puțin caracteristice. Dintre acestea, $SnSO_4$ se întrebuințează la cositorirea electrolitică (adică pentru acoperirea metalelor cu staniu prin galvanizare).

31. Iată o tabelă care ne indică unele proprietăți ale sărurilor de Sn·· și Pb·· cu halogenii:

Sarea	SnF_2	$SnCl_2$	$SnBr_2$	SnJ_2	PbF_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2
Temperatura de formare (kcal/g echivalent)	—	41	32	19	80	43	33	21
Coloare	incol.	incol.	galben	roșu	incol.	incol.	incol.	galben
Temperatura de topire (°C)	—	247	216	320	855	501	373	412
Temperatura de fierbere (°C)	—	652	639	714	1290	950	916	954

32. Ca și halogenurile de tipul $EHal_4$, compușii halogenați ai Ge, Sn și Pb bivalenți pot forma combinații complexe, care nu sunt atât de variate și sunt mult mai puțin stabile. Cei mai caracteristici din acest grup sunt compușii complecși formați de acizii de tipul $H(EHal_3)$ și $H_2(EHal_4)$, cât și sărurile derivate din aceștia. Intr'o soluție diluată, toți acești compuși se descompun aproape complet în ionii lor simpli respectivi. Dimpotrivă, în soluții apoase mai concentrate (sau în cazul unui surplus de ioni de Hal') se formează cantități importante de ioni complecși. Pe acest fenomen se bazează solubilitatea mai bună a compușilor halogenați ai plumbului în soluțiile concentrate ale acizilor lor sau ale sărurilor lor în comparație cu soluțiile lor în apă curată.

Spre deosebire de compușii analogi ai staniului, sărurile plumbului bivalent nu posedă proprietăți de reducător. Majoritatea lor sunt incolore și greu solubile în apă. Dintre compușii de acest fel, întâlniți în practică, numai azotatul de plumb [$Pb(NO_3)_2$] și acetatul de plumb [$Pb(CH_3COO)_2$] se disolvă ușor. Datorită insolubilității lui PbF_2 nu numai în apă, dar și în HF, vasele de plumb se pot întrebuința la distilarea acidului fluorhidric atunci când vrem să- purificăm, deoarece stratul de PbF_2 care se formează la suprafața meta-

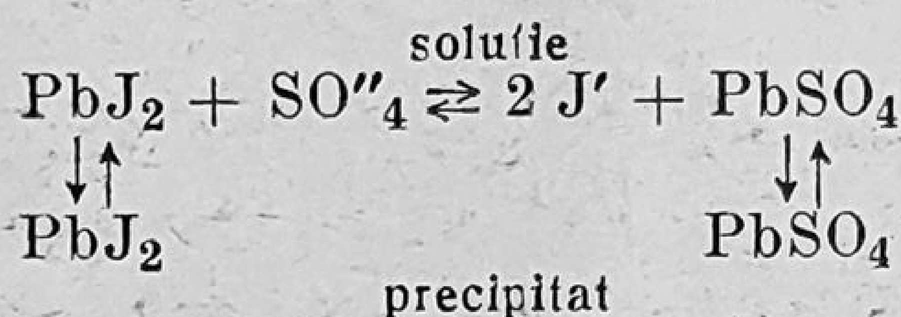
lului împiedică atacarea lui. Tot astfel, din cauza insolubilității $PbSO_4$ în acidul sulfuric (în concentrații ce nu trec de 80%) conductele pentru H_2SO_4 cât și pentru lichide ce conțin acest acid se pot confecționa din plumb.

33. Atât nitratul cât și acetatul de plumb („zahărul de plumb") se obțin de obiceiu prin disolvarea plumbului în acizii respectivi. Prima dintre aceste săruri se întrebuințează mai ales ca materie primă pentru obținerea altor compuși ai plumbului, cea de a doua în vopsitorie și în medicină. O hârtie îmbibată cu o soluție de $Pb(CH_3COO)_2$ și apoi uscată și aprinsă, mocnește fără flacără, ca iasca. Proprietatea ce o au PbJ_2, $PbSO_4$, și $PbCrO_4$ de a fi greu solubili în apă, servește în analizele chimice pentru identificarea plumbului cât și la analiza lui cantitativă. Cromatul de plumb se întrebuințează și ca vopsea minerală galbenă (galbenul de crom).

34. In tabela de mai jos este redată solubilitatea câtorva săruri de plumb la 20° (g de sare deshidratată în 100 g apă).

Anionul	NO_3'	CH_3COO'	Cl'	Br'	SCN'	F'	J'	SO_4''	CO_3''	CrO_4''
Solubilitatea sării	34	31	1	0,8	0,5	0,07	0,06	0,004	0,0003	0,000 005

35. Deoarece fiecare sare greu solubilă (de exemplu PbJ_2) este totuși solubilă într'o mică măsură, apa ce o conține are totdeauna o cantitate mică din ionii ce alcătuesc această sare (în cazul nostru, $Pb^{\cdot\cdot}$ și J'). Atunci când un electrolit oarecare (de exemplu K_2SO_4) vine în contact cu precipitatul sării greu solubile și atunci când unul dintre ionii acestui electrolit (SO_4'') poate și el forma cu ionul sării date ($Pb^{\cdot\cdot}$) un precipitat greu solubil ($PbSO_4$), în sistem se formează atunci un echilibru, care poate fi redat de următoarea schemă:



Sensul definitiv al echilibrului într'un astfel de sistem, depinde de gradul relativ de solubilitate a compușilor greu solubili care se pot astfel forma (și de concentrațiile ambilor ioni precipitatori). Dacă gradul lor de solubilitate este apropiat, atunci precipitatul conține în același timp ambii compuși; dacă unul dintre ei este cu mult mai puțin solubil decât celălalt, atunci practic vorbind, numai acesta din urmă se va găsi în precipitat. In exemplul de mai sus, $PbSO_4$ este cu mult mai puțin solubil decât PbJ_2. De aceea are loc trecerea dela PbJ_2 a $PbSO_4$, iar fenomenul invers nu are loc în mod practic.

36. O proprietate interesantă a iodurii de plumb constă în sensibilitatea ei față de lumină. Intr'o atmosferă umedă, PbJ_2 se descompune la lumină, cu formare de oxid de plumb și iod liber. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea acestei sări în tehnica fotografică.

37. In afară de sărurile amintite mai sus, o importanță mare din punct de vedere practic o are sarea plumbului bivalent, *carbonatul bazic*, de compoziție aproximativă $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, care servește la prepararea vopselei albe de uleiu — *albul de plumb*. Aceasta din urmă se mai întrebuințează ca atare atât singură cât și în amestec cu alte colori.

In tehnică, pentru obținerea carbonatului bazic de plumb, ne folosim de câteva metode diferite. Una din aceste metode se bazează pe acetatul alcalin de $Pb[(Pb(OH)CH_3COO]$ care se obține prin disolvarea PbO într'o soluție fierbinte de $Pb(CH_3COO)_2$. Prin această soluție se trece un curent de bioxid de carbon, care precipită carbonatul bazic. Deoarece $Pb(CH_3COO)_2$ se regenerează astfel, participarea lui în această reacție se reduce la rolul de solvent pentru PbO, reacția având următoarea ecuație:



$$3\,PbO + 2\,CO_2 + H_2O = 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$$

Marele avantaj al albului de plumb constă în capacitatea de acoperire, iar un desavantaj serios constă în faptul că obiectele vopsite cu acest colorant, se înnegresc treptat în contact cu aerul, care conține urme de H_2S (ceea ce în atmosfera orașelor se întâmplă foarte des) din cauza trecerii carbonatului alb bazic în PbS negru. Din această cauză, cât și din cauză că albul de plumb este otrăvitor, întrebuințarea acestuia drept colorant se reduce din ce în ce mai mult.

38. Atât albul de plumb cât şi alte vopsele de ulei se prepară prin frecarea unor substanţe solide colorate cu un uleiu vegetal sicativ (de obiceiu uleiul de in sau cânepă). Aceste uleiuri nu se usucă prin evaporare, ci prin oxidare sub acţiunea oxigenului din aer. Această oxidare este accelerată atunci când în uleiu se găsesc şi mici cantităţi de oxizi ca PbO, MnO_2 şi altele, care joacă aici rolul de catalizatori. Astfel de uleiuri sicative, conţinând urme de oxizi, se numesc „uleiuri fierte".

Vopseaua de ulei mai conţine, în afară de pigmentul care îi dă coloarea şi un praf oarecare alb, din care cauză vopseaua devine opacă şi nu mai formează pori, atunci când uleiul se usucă. Drept astfel de „bază" pentru vopsea poate să servească, de exemplu, carbonatul de plumb. Adăugat la o vopsea, aceasta poate fi aplicată într'un strat foarte subţire, ducând astfel la economii foarte importante.

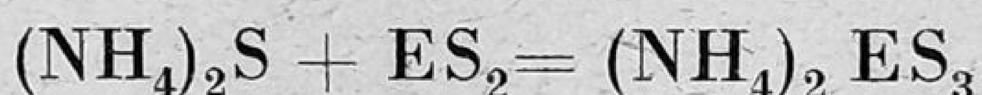
39. Aproape toate tablourile vechilor pictori sunt pictate cu colori care au la bază carbonatul de plumb. Din cauza înnegririi lor în decursul vremurilor, aceste tablouri au pierdut tonul şi nuanţele lor iniţiale. Ele pot fi însă restaurate prin tratarea foarte atentă a pânzelor respective, cu o soluţie foarte diluată de apă oxigenată, deoarece sub influenţa acestui reactiv, PbS de coloare neagră, trece în $PbSO_4$, care este de coloare albă ; nuanţa acestuia din urmă aproape că nici nu se deosebeşte de coloarea carbonatului bazic de plumb.

Sulfurile acestor elemente, corespunzând formulelor generale ES şi ES_2, pot fi obţinute (în afară de PbS_2) atât prin metoda pe cale uscată (pornind dela elemente) cât şi prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra soluţiilor sărurilor respective, conţinând ionii $E^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ şi $E^{\cdot\cdot}$. In acest caz se obţin precipitate colorate astfel :

GeS_2	SnS_2	GeS	SnS	PbS
alb	galben	castaniu	brun roşcat	negru

Dintre toate aceste sulfuri, numai GeS este întrucâtva solubilă în apă. Ele sunt insolubile chiar şi în soluţiile diluate ale acizilor HCl şi H_2SO_4.

Sulfurile de tipul ES şi ES_2 se deosebesc între ele prin modul în care ele se comportă faţă de sulfura de amoniu. In timp ce acest reactiv nu are nicio acţiune asupra primelor, sulfurile de tipul ES_2 trec uşor în soluţie, formând sărurile acidului *tiogermanic* (H_2GeS_3) şi *tiostanic* (H_2SnS_3), conform ecuaţiei :



$$(NH_4)_2S + ES_2 = (NH_4)_2\,ES_3$$

Din cauza nestabilităţii acestor tioacizi în stare liberă, în soluţiile sărurilor lor, acidulate de exemplu cu HCl, are loc precipitarea sulfurii respective ES_2.

40. In timp ce *sulfura* de amoniu nu are nicio acţiune asupra GeS şi SnS, *polisulfura* le oxidează (pe seama sulfului în exces) până la sulfurile de tipul ES_2, care trec după aceea în soluţie. Prin acidularea unei astfel de soluţii, precipitatul care se formează nu mai conţine sulfuri de tipul ES, ci de tipul ES_2. Spre deosebire de SnS (şi de GeS), sulfura de plumb nu se disolvă nici în polisulfura de amoniu. Acest fapt are o mare importanţă pentru chimia analitică, deoarece permite să separăm foarte uşor SnS de PbS.

41. Dintre toate aceste sulfuri, cea mai mare importanţă practică o are SnS_2 cristalin, care sub formă de praf intră în compoziţia unor vopsele pentru aurire. Acest praf (vopsea de bronz) se obţine prin încălzirea treptată până la 300° a unui amestec compus din amalgam de staniu de coloare cenuşie şi NH_4Cl, când SnS_2 se obţine sub formă de foiţe mici de coloare galbenă aurie.

42. PbS_2, de coloare brun roşcată şi insolubilă în apă şi solvenţi organici, se poate obţine prin acţiunea unor compuşi organici ai plumbului $Pb(SR)_2$ asupra sulfului în soluţie benzenică. Această sulfură se descompune singură, chiar în condiţii obişnuite. Deoarece prin acţiunea acidului clorhidric concentrat, pune în libertate H_2S_2, ea poate fi considerată ca un derivat al hidrogenului bisulfurat cu plumbul bivalent.

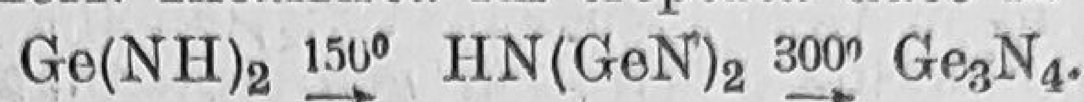
43. Dintre toate combinaţiile acestor elemente cu *azotul*, cea mai caracteristică este aceea a germaniului. *Azotura*, de coloare brună (Ge_3N_4), se poate obţine prin acţiunea

amoniacului asupra germaniului metalic (sau GeO_2) la 700°. Apa, bazele și acizii diluați nu au nicio acțiune asupra azoturii de germaniu, aceasta descompunându-se î elementele ei abia la o temperatură de cca 1000°. Azotura de staniu (Sn_3N_4), de aceeași compoziție, se descompune în elemente, încă pe la 360°.

In afară de aceste combinații se mai cunoaște pentru Ge (și Sn) azotura de compoziție Ge_3N_2, produs al germaniului bivalent. Ea se prezintă sub formă de praf brun închis, care hidrolizează chiar în aerul umed. Descompunerea acestui compus în elementele lui începe la aproximativ 500°.

44. Atari combinații numai între Pb și azot nu sunt cunoscute. *Imida* plumbului (PbNH), de coloare roșie-portocalie, se obține prin acțiunea PbJ_2 asupra KNH_2 în mediu amoniacal. Acest corp este foarte nestabil și explodează ușor atunci când este încălzit sau când este pus în contact cu apa. Sub influența vaporilor de apă, acesta se descompune în $Pb(OH)_2$ și amoniac. De asemenea se cunosc produsele de înlocuire ale hidrogenului cu metalul în PbNH cât și nitroclorura de plumb, PbNCl.

45. Prin acțiunea $GeCl_4$ asupra amoniacului lichid, se formează *diimida* germaniului sub formă de praf alb amorf. Incălzirea lui treptată duce la următoarele transformări :



$$Ge(NH)_2 \xrightarrow{150^0} HN(GeN)_2 \xrightarrow{300^0} Ge_3N_4.$$

Produșii imidici ai germaniului bivalent (GeNH) se pot obține sub formă de praf galben, prin acțiunea amoniacului lichid asupra lui GeJ_2. In apă acest compus hidrolizează ușor în $Ge(OH)_2$ și NH_3.

46. Imida staniului bivalent (SnNH) este o substanță amorfă, de coloare brună, care prin încălzire sub vacuum până la 340° se descompune în amoniac și cu formare de Sn_3N_2. Cu ajutorul reacției caracteristice pentru staniul tetravalent, reacție care decurge în mediu de amoniac lichid, se poate obține compusul complex, *amidostanatul* de potasiu :



$$SnJ_4 + 6\,KNH_2 = K_2[Sn(NH_2)_6] + 4\,KJ.$$

Acesta precipită sub formă de pulbere microcristalină.

Compușii elementelor Ge, Sn și Pb cu *hidrogenul* ocupă, din punct de vedere al proprietăților lor, o poziție destul de interesantă în chimie. Astfel, acești compuși nu sunt caracteristici pentru elementele bivalente în chestiune. In ceea ce privește cele tetravalente, stabilitatea lor în seria Ge — Sn — Pb descrește atât de repede, încât existența combinației PbH_4 poate fi demonstrativă numai prin volatilitatea plumbului, atunci când vine în contact în anumite condiții cu hidrogenul născând, pe când în stare liberă acesta nu a putut fi obținut până în prezent. Hidrurile germaniului sau staniului se obțin sub formă de impurități neînsemnate provocate de hidrogenul născând, atunci când aliajele acestor elemente cu magneziul de compoziție Mg_2E sunt descompuse cu ajutorul acizilor. Acești compuși pot fi separați de hidrogen prin răcirea amestecului de gaze cu ajutorul aerului lichid.

Structura în spațiu a hidrurilor de tipul EH_4 corespunde unui tetraedru regulat cu atomul E în centrul lui. Din punctul de vedere al proprietăților lor fizice, GeH_4 și SnH_4 se aseamănă foarte mult cu compușii de același fel ai Si și C. Ca, ele sunt gaze incolore, cu temperaturi joase de fierbere și topire, ceea ce reiese din următoarea tabelă :

Substanța	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
d_{EH} (Å)	1,09	1,49	1,54	1,72
Temperatura de fierbere (°C)	— 162	— 112	— 88	— 52
Temperatura de topire (°C)	— 184	— 185	— 166	— 150

Păstrați un timp mai îndelungat, compușii hidrogenați ai germaniului și staniului se descompun treptat în elementul respectiv și hidrogen. O astfel de descompunere este accelerată în cazul GeH_4 la o temperatură de peste 280°,

iar în cazul SnH_4 deja la aproximativ 150⁰. Apa cât și soluțiile diluate ale acizilor și bazelor îi descompun relativ încet. Ambii compuși se aseamănă, din punct de vedere al acțiunii lor toxice, cu hidrogenul arseniat.

47. In cutiile de conserve, din cauza acțiunii unor acizi organici asupra staniului cu care sunt cositorite, se formează combinația dintre hidrogen și staniu *stanometanul* (SnH_4). Este posibil că aceasta să fie și cauza unor otrăviri serioase, care survin atunci când se consumă alimente conservate neadecvat în astfel de ambalaje.

48. Compusul analog în stare pură al germaniului (GeH_4), se poate obține cel mai ușor prin acțiunea Mg_2Ge asupra unei soluții de bromură de amoniu în mediu amoniacal lichid. In afară de acest compus al germaniului cu hidrogenul, se cunosc și compușii omologi, Ge_2H_6 și Ge_3H_8. Aceste substanțe sunt, în condiții obișnuite, lichide incolore (temperatură de fierbere : Ge_2H_6 + 31°, Ge_3H_8 + 111°, temperatura de topire —109°, respectiv — 106°) și se formează prin acțiunea acizilor asupra $GeMg_2$, când se formează în același timp și GeH_4 de care pot fi separate printr'o distilare fracționată sub vacuum. Aceste două combinații sunt și mai puțin stabile decât GeH_4.

49. Ca și silanii, combinațiile dintre hidrogen și germaniu intră în reacții în care atomii proprii de hidrogen sunt înlocuiți de către halogeni, sub acțiunea acizilor halogenați, de exemplu conform ecuației :

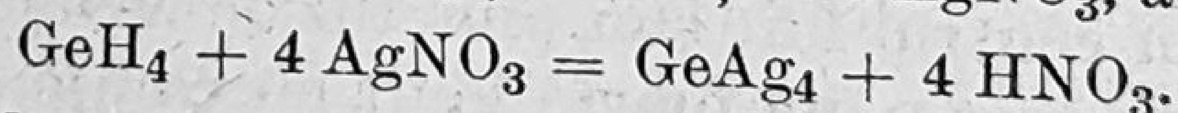


$$GeH_4 + HHal = GeH_3Hal + H_2$$

Astfel se formează compușii respectivi ai germaniului cu hidrogenul și halogenul.

Cel mai bine cunoscut dintre acestea este așa numitul *germano-cloroform* ($GeHCl_3$), care se obține cel mai lesne prin trecerea unui curent de acid clorhidric gazos prin praful de germaniu ușor încălzit : ($Ge + 3\,HCl = GeHCl_3 + H_2$). Germano-cloroformul este un lichid incolor, a cărui temperatură de topire este — 71° și temperatura de fierbere + 75°. Cu iodul, el reacționează conform ecuației : $GeHCl_3 + J_2 = GeJCl_3 + HJ$. Sub acțiunea unei cantități mai mari de apă, el se descompune, formând precipitatul hidroxidului de germaniu bivalent. Acest fapt cât și faptul că există o sare ca $CsGeCl_3$ ne arată clar că germano-cloroformul are următoarea formulă complexă : $H[GeCl_3]$. Pe lângă cele arătate, acest compus se aseamănă foarte mult din punct de vedere al proprietăților fizice cu cloroformul, substanță în care carbonul este fără îndoială tetravalent. Astfel că germano-cloroformul constitue o verigă intermediară între moleculele cu legături puțin polare ($CHCl_3$, $SiHCl_3$) și compușii complecși tipici ca $[H(SnCl_3)]$ și $[H(PbCl_3)]$. Interesant este faptul că $GeHBr_3$ și $GeHJ_3$ se aseamănă mai mult cu compușii complecși decât germano-cloroformul : prima dintre aceste substanțe începe să se descompună în $GeBr_2$ și HBr la + 10°, pe când cea de a doua este stabilă peste 0° numai în prezența unui exces de HJ.

50. Spre deosebire de CH_4 și SiH_4, hidrura de germaniu dă naștere destul de ușor la produșii de înlocuire ai hidrogenului cu un metal. Astfel, prin acțiunea GeH_4 asupra unei soluții de sodiu metalic în amoniac lichid, se poate obține *hidrogermaniura de sodiu*, $NaGeH_3$, substanță solidă, albă, nestabilă în raport cu oxigenul din aer ; ea se descompune la temperaturi ridicate cu eliminare de hidrogen și este ușor solubilă în amoniac lichid. Dacă soluția de amoniac este destul de concentrată, se formează cristale cu următoarea compoziție : $NaGeH_3 \cdot 6\,NH_3$. Dintre celelalte reacții de înlocuire ale hidrogenului cu metal, merită să fie amintită reacția dintre GeH_4 și o soluție de $AgNO_3$, a cărei ecuație este :



$$GeH_4 + 4\,AgNO_3 = GeAg_4 + 4\,HNO_3.$$

Soluția de azotat de argint descompune și SnH_4. O acțiune distrugătoare asupra acestui corp o au și bazele în stare solidă, acidul sulfuric concentrat cât și staniul metalic.

51. Ceva mai diferit din punct de vedere al proprietăților lor, sunt combinațiile germaniului cu hidrogenul de compoziție $(GeH_2)x$ și $(GeH)x$ Prima dintre acestea se formează prin descompunerea germaniurii de calciu CaGe cu HCl diluat. Ea se prezintă ca un corp solid de coloare galbenă, destul de activ din punct de vedere chimic. Hidrura $(GeH)x$ se obține sub forma unei mase solide, brune, prin acțiunea apei asupra germaniurii de sodiu (NaGe). De asemenea se cunosc și produșii asemănători pentru C, Si, Sn și Pb.

52. Fiind analoage din punct de vedere al structurii lor *atomice* cu carbonul și siliciul, elementele subgrupei germaniului formează, în genere, compuși de același tip ca și C și Si. Totuși, proprietățile acestor compuși se schimbă mai mult sau mai puțin în concordanță cu schimbarea caracterului chimic al înseși acestor elemente.

Așa, de exemplu, în rândul C — Pb se observă o micșorare rapidă a stabilității legăturii E — E; în timp ce în cazul carbonului se cunosc lanțuri alcătuite din 70 de atomi, lanțul cel mai mare pentru siliciu este alcătuit numai din șase (Si_6H_{14}), pentru germaniu din trei (Ge_3H_8), iar în ceea ce privește staniul,astfel de compuși formând lanțuri nu sunt deloc cunoscuți. Pe de altă parte, în rândul C—Pb se observă o creștere a cifrei de coordinație în cazul formării de compuși complecși. Astfel, în cazul compușilor fluorați, cifra aceasta maximă pentru carbon este egală cu patru (în CF_4).Pentru siliciu și germaniu șase (în sărurile H_2EF_6), iar pentru staniu și plumb opt (în sărurile H_4EF_8). Atât micșorarea stabilității legăturii E — E, cât și mărirea cifrei de coordinație a elementului atunci când se formează compușii complecși în șirul C — Pb, sunt strâns legate de creșterea volumului atomilor și a ionilor elementelor în același șir.

53. Egalitatea dintre valoarea cifrei de coordinație a carbonului în formarea compușilor complecși, ca și valența acestui element au o importanță extrem de mare pentru chimia combinațiilor acestui element, deoarece din cauza aceasta ele sunt cu mult mai stabile față de acțiunea multor agenți chimici. Aceasta se datorește faptului că în multe procese chimice (mai ales în procesele ce au loc între moleculele cu legături puțin polare), primul stadiu constă în combinarea uneia dintre părțile care intră în reacție cu cealaltă și numai după aceasta are loc schimbul între atomi (sau ioni), cu formarea unui compus nou. Bine înțeles că în cazurile când cifra de coordinație pentru formarea de compuși complecși ai elementului coincide cu valența lui,sfera interioară este deja completă și combinarea unei molecule din afară (sau unui ion) cu atomul central este mult îngreunată. Astfel, atomul care dă naștere la compuși complecși, este acoperit, ca și cum ar fi „apărat",de atomii sau de ionii care îl înconjoară, față de unele acțiuni din exterior, ceea ce determină decurgerea înceată a întregului proces, iar în unele cazuri acesta nici nu are loc, deși știm că din punct de vedere chimic el ar fi trebuit să aibă loc. Pe acest fapt se bazează, probabil, numeroasele deosebiri caracteristice ale combinațiilor carbonului față de compușii analogi ai siliciului, ca de exemplu stabilitatea mare a tetraclorurii de carbon față de apă, față de soluțiile alcaline, cât și față de alți reactivi, în comparație cu tetraclorura de siliciu, $SiCl_4$. Bineînțeles că inerția chimică a carbonului este condiționată într'o anumită măsură de egalitatea ce există între valența și cifra de coordinație la formarea compușilor complecși ai carbonului.

§ 7. **Subgrupa titanului**. Titanul este unul dintre cele mai răspândite elemente din natură : astfel din numărul total al atomilor scoarței pământești, 0,2% îi revine titanului. In ceea ce privește răspândirea elementelor analoage, ea este exprimată prin următoarele cifre : 3.10^{-3}%(Zr), 5.10^{-5}% (Hf) și 6.10^{-5}% (Th). Cu toate că procentul hafniului în scoarța pământească este mai mare decât cele referitoare la J, Sb sau Bi, titanul și analogii lui nu și-au găsit o întrebuințare practică serioasă și de aceea de multe ori sunt denumite elemente „rare". Această denumire se datorează și faptului că aceste elemente sunt foarte împrăștiate în natură, astfel încât zăcămintele lor, care ar merita să fie exploatate, sunt foarte rare.

Importanța practică a Ti și Zr este foarte mare în metalurgie. Prin introducerea acestor metale în oțelul topit, se obține îndepărtarea completă a oxigenului cât și a azotului, din care cauză metalul se obține în stare omogenă și nu mai conține „sufluri". Metalele Hf și Th se întrebuințează deocamdată aproape numai în electrotehnică și în tehnica razelor Röntgen. Compușii acestor elemente (cu excepția celor puțin cunoscuți ai hafniului) au în prezent o întrebuințare destul de largă și diferită în multe ramuri industriale.

1. Zirconiul a fost descoperit de Klapproth în anul 1789, iar titanul de Gregor în 1791. In stare liberă, ambele elemente au fost obținute pentru prima oară de către Berzelius, care a descoperit și thoriul în anul 1828. Hafniul a fost descoperit abia în 1923, de către Koster și Hevessy.

2. Cele mai mari zăcăminte pentru minereuri de Ti, Zr și Th se găsesc în Brazil[3]) și India. Aglomerări de *titan* se găsesc mai ales sub formă de minereuri, ca *rutil* (TiO_2)

și *ilmenitul* ($FeTiO_3$). Zăcăminte de minereuri de titan se găsesc în U.R.S.S., în Urali și în peninsula Cola. Cantități importante de titan sunt incluse în unele minereuri de fier, ca de exemplu în titano-magnetitele din Urali. Din cauză că obținerea fierului din aceste minereuri era foarte grea, ele au fost ocolite de metalurgiști, chiar până nu de mult, când valoarea metalului conținut în aceste minereuri a fost în cele din urmă apreciată. *Zirconiul* se întâlnește mai ales în *zirconă* ($ZrSiO_4$) și *baddaleyită* (ZrO_2). Până în prezent nu au fost găsite încă minereuri în care componentul principal să fie *hafniul*. Luat ca impuritate însă (cantitativ se reduce la câteva procente), el este conținut întotdeauna în minereurile zirconiului.

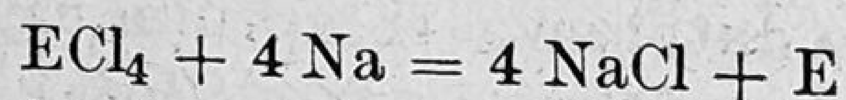
Minereurile toriului sunt de asemenea excepțional de rare. Rocele eruptive, mai ales granitul, măcinate de intemperii în decursul veacurilor, conțin cantități mici de toriu, în așa numitul *nisip monazit*, care conține de obicei sub 5% ThO_2.

3. Adăogând la oțel numai 0,1% titan, se imprimă oțelului duritate și elasticitate, ceea ce îl face mai potrivit pentru fabricarea șinelor, osiilor și roților de vagoane, etc. Zr adăogat la oțel îi ridică gradul de duritate și viscozitate, ceea ce este în deosebi important pentru fabricarea plăcilor blindate în tehnica de război. Atât Ti cât și Zr se încorporează de multe ori în diferitele aliaje de Cu și Al. Praful de zirconiu metalic intră câteodată în compoziția detonatorilor de cartușe. După cum ne arată experiența, introducerea în detonator a unei cantități de Zr metalic micșorează intervalul de timp dintre lovitura percutorului și ieșirea glontelui, ceea ce este foarte important. Acest praf amestecat cu nitrat de zirconiu, se întrebuințează pentru prepararea rachetelor luminoase, care dau prin ardere o cantitate mare de lumină, aproape fără fum. Titanul se întrebuințează uneori ca bun catalizator pentru diferite reacții, mai ales pentru acelea la care iau parte azotul și hidrogenul în stare liberă.

4. Producătorul mondial principal al titanului este U.S.A., iar dintre țările europene Norvegia. Compușii Zr se prelucrează mai ales în Brazilia și anume din minereul ZrO_2. In U.S.A., compușii de zirconiu se obțin la prelucrarea unor minereuri ale altor metale. Compușii toriului sunt furnizați mai ales de către Brazilia și India. Producția lor anuală mondială se ridică până la 150..200 tone, care se întrebuințează mai ales la prepararea sitelor pentru lămpi de gaze cu incandescență. Producția industrială de Hf cât și aceea a compușilor lui este ca și inexistentă.

5. In metalurgie, titanul și zirconiul sunt întrebuințați sub formă de aliaje cu fierul — *ferotitanul* și *ferozirconiul* — care conțin 20...40% Ti sau Zr. Prelucrarea acestor aliaje se face prin încălzirea cu carbon și în prezența fierului până la incandescența de TiO_2 sau de ZrO_2 (așa cum se găsesc în natură).

6. Obținerea în stare liberă a elementelor subgrupei titanului, este o operație foarte grea, deoarece la temperaturi înalte ele se combină ușor cu carbonul și azotul, din care cauză metoda obișnuită de topire a metalelor nu poate fi întrebuințată în acest caz. Obținerea elementelor în stare liberă se poate realiza prin încălzirea (sub presiune) a clorurilor cu sodiu metalic până la incandescență. In aceste condiții reacția are loc după următoarea ecuație:



$$ECl_4 + 4\,Na = 4\,NaCl + E$$

și este foarte exotermică: 221 kcal pentru Ti, 151 kcal pentru Zr și 58 kcal pentru Th. După toate probabilitățile este mai bine să ne folosim în această reacție, în locul sodiului metalic, de hidrura lui. Cele mai curate probe de Zr, Hf și Th au fost obținute prin descompunere termică, cu ajutorul unei sârme incandescente de wolfram, a vaporilor tetraiodurilor respective, sub presiune foarte scăzută (metoda lui Van Arkel).

Din punctul de vedere al proprietăților lor fizice, elementele subgrupei titanului pot fi considerate ca metale tipice, ele având un aspect asemănător oțelului. In tabela de mai jos sunt redate constantele lor fizice, caracteristice:

Proprietatea	Ti	Zr	Hf	Th
Densitatea	4,5	6,4	13,3	11,2
Temperatura de topire (°C)	1800	1900	2200	1845
Temperatura de fierbere (°C)	5100	5050	5300	5200
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	1	2	3	5

In timp ce titanul este destul de moale și maleabil, Th și Zr sunt destul de dure. Toate aceste elemente, atunci când sunt bine pulverizate, pot adsorbi cantități importante de hidrogen.

7. La temperatura obișnuită, fiecare atom-gram de Ti și Zr adsoarbe până la 2 atom-gram de hidrogen, iar Th chiar peste 3. Caracterul acestei adsorbții la peste 1000° ne indică că cea mai mare parte a hidrogenului adsorbit se găsește în stare *atomică*. Sub 1000° caracterul adsorbției se schimbă, cu toate că în metal se găsește o cantitate oarecare de hidrogen atomic. Aceasta reiese din faptul că venind în contact cu aerul, titanul încălzit într'un curent de hidrogen, elimină în parte hidrogenul adsorbit, care se aprinde dela sine și arde cu formare de apă. Prin încălzirea până la incandescență a prafului de toriu în atmosferă de hidrogen, metalul se încălzește mai departe dela sine. Coloarea cenușie a prafului de Zr și Th, după adsorbția hidrogenului, se schimbă în negru, acțiunea chimică fiind însoțită de o degajare importantă de căldură (41 kcal la 1 mol-g de ZrH_2). Aceste două fenomene ne indică formarea, în urma adsorbției, a unei combinații chimice de o compoziție anumită. Chiar dacă acest lucru, de care nu suntem încă siguri, ar avea loc, astfel de combinații ar trebui să fie foarte nestabile, deoarece cantitățile de hidrogen adsorbite de metal variază în raport cu temperatura și presiunea.

In condiții obișnuite, elementele acestei subgrupe sunt stabile în raport cu aerul și cu apa. In acizii diluați, titanul și toriul se disolvă treptat. Asupra celorlalte elemente ale acestei subgrupe, acizii (cu excepția HF) nu au aproape nicio acțiune în condiții obișnuite. Ti și Zr se disolvă destul de ușor în baze, iar toriul este absolut inert față de ele.

La temperaturi înalte, elementele subgrupei titanului sunt foarte active din punct de vedere chimic. In aceste condiții ele se combină ușor nu numai cu halogenii, cu oxigenul și cu sulful, dar și cu carbonul și cu azotul. Deosebit de activ este titanul. Așa, de exemplu prin încălzire peste 800^0 el arde energic în atmosferă de azot.

In combinațiile lor chimice cele mai importante și mai caracteristice, elementele acestei subgrupe sunt *tetravalente*. Numai titanul poate să intre ușor în combinații chiar când este și trivalent. Compușii titanului bivalent sunt puțini la număr și în majoritatea lor foarte nestabili. Același lucru se poate spune și despre compușii zirconiului tri- și bivalent și probabil și pentru hafniu, ai cărui compuși se aseamănă din punctul de vedere al proprietăților chimice, în majoritatea cazurilor, cu compușii respectivi ai zirconiului. Pentru toriu se cunosc în genere numai acei compuși în care acesta este tetravalent. Astfel, în șirul Ti — Zr — Hf — Th, asistăm la o scădere a stabilității compușilor de valență mică, adică la un fenomen invers decât acela care a avut loc în subgrupa germaniului.

8. Titanul descompune încet apa, dând naștere la hidrogen și aceasta încă la o temperatură de aproximativ 100°. Cel mai bun solvent pentru Ti și Zr metalic (ca și de altfel pentru majoritatea combinațiilor lor greu solubile), este HF, iar pentru Th apa regală.

Prin încălzirea până la incandescență a elementelor subgrupei titanului în atmosferă de oxigen sau în aer, acestea ard, dând naștere la *oxizi* de coloare albă (EO_2). Aceștia sunt practic insolubili atât în apă cât și în soluții diluate de acizi și baze. Prin încălzire în soluții concentrate de acid sulfuric, TiO_2 și ZrO_2 se disolvă foarte încet, iar ThO_2 relativ ușor. Dimpotrivă, spre

deosebire de oxidul de toriu, TiO_2 și ZrO_2, topiți împreună cu baze, pot fi aduși în stare solubilă. Iată în tabela de mai jos câteva constante ale oxizilor EO_2:

Substanța	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	ThO_2
Densitatea	4,2	5,7	9,7	9,9
Căldura de formare (kcal/mol-g)	219	258	272	293
Temperatura de topire (°C)	1825	2680	2770	3050

Oxizii de Ti, Zr și Th au o întrebuințare practică destul de mare și de diferită. Așa, de exemplu oxidul de titan servește la prepararea unei vopsele de ulei de coloare albă, de calitate superioară („albul de titan"), a cărei producție anuală mondială atinge 200 mii tone.

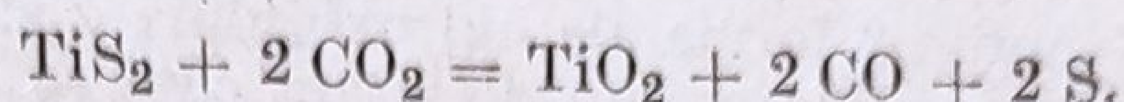
9. In industria sticlei TiO_2 se întrebuințează la fabricarea sticlelor rezistente la temperaturi înalte (de exemplu sticla de cuarț), iar în industria ceramicei oxidul de titan intră în compoziția emailurilor, glazurilor, precum și a maselor de porțelan. Oxidul de titan mai are întrebuințări în calitate de bun catalizator la unele reacții organice. Oxidul de zirconiu, care se topește foarte greu și care în stare topită este extrem de rezistent față de diferiți agenți chimici, se întrebuințează mai ales la confecționarea obiectelor rezistente la foc (refractare), cum sunt vasele pentru topirea cuarțului. Introducerea de ZrO_2 în emailuri imprimă acestora o duritate și o elasticitate mare cât și o mare stabilitate față de variațiile de temperatură și față de acțiunile chimice. Afară de aceasta, oxidul de zirconiu se întrebuințează ca vopsea de ulei albă în industria sticlei, în medicină, etc.

Oxidul de toriu are o importanță extrem de mare pentru tehnica iluminatului, deoarece intră în proporție de 99% în compoziția sitelor lămpilor cu incandescență de gaz, cât și de petrol. Acest oxid este întrebuințat de asemenea ca ingredient în compoziția cărbunelui pentru instalațiile de proiectare și servește și ca bun catalizator la unele reacții organice.

10. Cu toate că în prezent iluminatul cu ajutorul gazelor, cât și al petrolului (în fond tot cu gaz, deoarece vaporii de petrol sunt aceia care se aprind), este înlocuit cu cel electric, totuși el își păstrează deocamdată o importanță destul de mare în regiunile încă neelectrificate. Ideea unei întrebuințări practice a unor site speciale pentru intensificarea luminii gazului care arde și care site să fie confecționate din materiale refractare, s'a născut încă în al 80-lea an al secolului trecut. Se știe că gazele incandescente nu radiază raze luminoase, ci dimpotrivă, această iradiere este caracteristică pentru corpurile solide, lungimile de undă rezultate depinzând de natura acestor corpuri, cât și de temperatura la care acestea sunt încălzite. Deoarece, pentru iluminare, au o importanță mare numai razele de o anumită lungime de undă (ale spectrului vizibil și mai ales ale părții lui violete), problema practică a stat în alegerea unor materiale refractare, care să emită la temperatura gazului arzând (aproximativ 1800°), raze care să aibă aceste lungimi de undă. După numele aceluia care a rezolvat în cea mai mare parte această problemă a sitelor lămpilor cu incandescență, ele au fost denumite „Becurile Auer". In compoziția lor intră cca 99% oxid de toriu, cca 1% oxid de ceriu (CeO_2) și cantități neînsemnate de BeO, Al_2O_3, etc., care se adaogă pentru ca sitele să capete o rezistență mai mare. Rolul acestor oxizi atunci când sita funcționează, este destul de diferit. Astfel oxidul de toriu care emite în mică măsură raze luminoase, fiind încălzit la temperatura flacării, aproape că nici nu luminează. Dimpotrivă, oxidul de ceriu emite energic atât raze luminoase, cât și raze calorice. Acest ultim fapt are ca urmare că temperatura flacării, în care este introdus CO_2 curat, nu atinge nici pe departe 1800° și astfel acest oxid aproape că nu luminează. In schimb atunci când acești 2 oxizi se găsesc împreună în proporțiile sus amintite, are loc o iluminare intensă, deoarece fiecare din aceste părți componente are un rol anumit: ThO_2, din cauza proprietății lui de a nu emite decât puține raze, menține temperatura întregii site la nivelul temperaturii flacării, iar CeO_2 emite energic în aceste condiții, raze luminoase, al căror maximum coincide cu partea violetă a spectrului vizibil. La confecționarea sitelor Auer, capacele făcute din bumbac se îmbibă cu o soluție făcută dintr'un amestec de azotați de toriu și ceriu, se usucă după aceea și se ard. Scheletul de săruri rămas se îmbibă cu colodiu, pentru a-i da o stabilitate mai

mare la transport. Colodiul din sita ce îmbracă lampa, arde imediat, iar scheletul mineral rămas se păstrează vreme îndelungată. Producția anuală mondială a sitelor Auer se cifrează la 300 milioane de bucăți.

11. *Sulfuri* de tipul ES_2, analoage oxizilor superiori, se cunosc pentru Ti, Zr și Th. Sulfura de titan se prezintă sub formă de cristale galbene, cu reflex metalic; ZrS_2 este un praf cafeniu închis ori cristale de coloare cenușie ca oțelul, iar ThS_2 este o substanță sticloasă de coloare neagră, care se topește la 1925°. Sulfura de titan se obține prin acțiunea H_2S asupra vaporilor de $TiCl_4$ la o temperatură înaltă: ($TiCl_4 + 2\,H_2S = TiS_2 + 4HCl$). Incălzită într'un curent de bioxid de carbon anhidru, sulfura de titan se descompune conform ecuației:



$$TiS_2 + 2\,CO_2 = TiO_2 + 2\,CO + 2\,S.$$

Față de aer, apă, ca și față de soluțiile diluate de HCl și H_2SO_4, sulfurile de tipul ES_2 sunt absolut stabile, în timp ce acidul azotic le descompune. Sulfura de titan și de zirconiu se disolvă și prin fierbere cu o soluție de KOH. Prin încălzire la incandescență în aer sulfurile ES_2 ard, cu formarea oxizilor respectivi. Pentru titan și zirconiu se cunosc sulfuri a căror compoziție ocupă un loc intermediar între ES_2 și ES.

12. La temperaturi foarte înalte, elementele subgrupei titanului intră ușor în reacție cu carbonul, formând *carburile* respective. Reacția este foarte exotermică (110 kcal/mol-g pentru TiC, 44 kcal/mol g pentru ZrC). Carburile Ti, Zr și Hf, de formulă generală EC, se prezintă sub formă de cristale cu aspect metalic, foarte dure, cu punct de topire foarte înalt (punct de topire: TiC = 3140°, ZrC = 3530°, HfC = 3890°). Spre deosebire de carborund, ele conduc bine curentul electric, fapt pentru care carbura de titan se întrebuințează la fabricarea cărbunelui lămpilor cu arc voltaic. Din cauza durității lor mari, TiC și ZrC se întrebuințează și ca abrasivi (material pentru șlefuit), iar ultimul, în afară de aceasta, și ca material ce înlocuește diamantul pentru tăiatul sticlei. Din punct de vedere chimic, carburile titanului și zirconiului sunt substanțe destul de active. Majoritatea acizilor tari acționează asupra lor chiar la temperaturi obișnuite, iar încălzite, aceste carburi reacționează destul de ușor cu halogenii, oxigenul și azotul. Carbura de toriu (ThC_2), care se obține și ea prin combinare directă a metalului cu carbonul la temperatură înaltă, se deosebește mult de compușii respectivi ai Ti, Zr și Hf, nu numai în ceea ce privește compoziția, dar și prin multe proprietăți ale ei. Cristalele galbene de ThC_2 (temperatură de topire 2500°), se descompun treptat în apă, dar și mai ușor în acizi chiar la temperatura obișnuită. Aici, pe lângă hidrogen, iau naștere o serie întreagă de hidrocarburi diferite (mai ales acetilena). *Siliciurile* de Ti, Zr și Th, ce sunt înrudite cu carburile și care se obțin prin metode analoage, au compoziții care corespund formulei generale ESi_2. Pentru titan se cunoaște în afară de acestea și siliciura de compoziție Ti_2Si.

13. Pentru elementele subgrupei titanului se cunosc și compușii lor cu azotul, cu care acestea intră în reacție la temperaturi înalte. *Azoturile* de Ti, Zr și Hf, care se obțin astfel, au un aspect metalic și o compoziție ce corespunde formulei generale EN. Luând naștere din elemente cu ajutorul unor reacții exotermice (cca 80 kcal/mol-g), azoturile sunt substanțe foarte dure, care se topesc la temperaturi înalte (punct de topire TiN 2950°, ZrN 2955°, HfN 3310°), fiind complet inerte din punct de vedere chimic, în condiții obișnuite. Ele conduc destul de bine curentul electric. Azotura de toriu, care se obține prin combinarea directă dintre toriu și azot, are o altă compoziție și anume Th_3N_4 (căldura de formare 311 kcal/mol-g). Incălzită până la incandescență, într'un curent de amoniac, $ZrCl_4$ poate să dea naștere azoturii, care are în acest caz o compoziție analoagă. Titanul formează în aceleași condiții TiN. Aceasta, din cauza durității sale excepționale, se întrebuințează (în locul prafului de diamant) la șlefuirea pietrelor scumpe etc. In secțiile de turnătorie, această azotură se întrebuințează pentru presărarea lingotierelor, ceea ce permite obținerea unor suprafețe foarte curate, care nu mai au nevoie să fie supuse unor prelucrări mecanice.

14. Cu ajutorul reacției dintre $TiCl_4$ și amoniacul lichid, se obține *tetramida de titan* [$Ti(NH_2)_4$], care prin încălzire se transformă în *diimidă* [$Ti(NH)_2$]. In mod analog se pot obține probabil și compușii respectivi de Zr, Hf și Th.

Din cauza insolubilității oxizilor EO_2 în apă, *hidrații* acestor elemente pot fi obținuți numai prin metode indirecte (de exemplu prin acțiunea bazelor asupra produșilor de tipul ECl_4). Acestea se prezintă sub formă de precipitate

gelatinoase albe, aproape insolubile în apă, care dau naștere ușor la soluții coloidale. Hidroxidul de titan are un caracter *amfoter*, proprietățile sale, atât cele bazice cât și cele acide, fiind foarte slab redate. Caracterul acid descrește pentru seria Zr — Hf — Th, în timp ce acela bazic crește, iar hidratul bioxidului de toriu are numai proprietăți alcaline. Din cauza predominării proprietăților bazice toți hidroxizii de tipul $E(OH)_4$ sunt ușor solubili în acizi tari, iar bazele nu au aproape nicio acțiune chiar și asupra $Th(OH)_4$.

15. Pentru titan se cunosc 2 forme ale hidroxidului : α și β. Relația dintre ele este aceeași ca și în cazul staniului. α-hidroxidul de titan, care se obține prin hidroliza sării la rece, are un caracter amfoter și se disolvă ușor în acizi. Prin păstrare (mai repede însă prin încălzire), el își schimbă structura și trece treptat în forma β, care se disolvă numai în acid sulfuric concentrat fierbinte, având o structură microcristalină, ceea ce se poate constata cu ajutorul razelor Röntgen. Acest fenomen de transformare dintr'o formă într'alta este caracteristic și pentru hidroxizii zirconiului și toriului. Incălzirea formei α a hidroxizilor de Ti și Zr este întovărășită de o autoîncălzire bruscă a masei, care intervine la un moment determinat și care este condiționată de trecerea acestui corp din starea amorfă în cea cristalină.

Din cauza slabelor proprietăți acide ale hidroxizilor de Ti și Zr, sărurile lor cu metalele *titanații* și *zirconații* se pot obține numai prin topire de TiO_2 ori ZrO_2 cu oxizi ai metalelor sau cu bazele lor respective. Sărurile de tipul M_2EO_3 și M_4EO_4 (în care M este metalul monovalent), care se obțin astfel, sunt aproape toate insolubile în apă, iar cele care se disolvă hidrolizează imediat aproape complet.

16. In afară de aceste tipuri de săruri rezultate prin topire, au fost obținuți o mulțime de titanați de compoziție $x\,M_2O.y\cdot TiO_2$ (în care $y > x$) și care sunt derivații diferiților *isopoliacizi* ai titanului. Se cunosc de asemenea săruri ale titanului, cât și a celorlalte elemente analoage cu *heteropoliacizi*, ca de exemplu derivații metalici ai acizilor de tipul $H_8Ti[(Mo_2O_7)_6]$, $H_8(Zr[Mo_2O_7)_6]$ și $H_8[Th(W_2O_7)_6]$.

17. Pentru toate elementele acestei subgrupe sunt caracteristice combinațiile *peroxidice*, care se obțin ușor prin acțiunea H_2O_2 asupra soluțiilor sărurilor respective. In stare liberă, peroxizii hidratați se prezintă sub formă de precipitate gelatinoase de coloare galbenă-cafenie în cazul titanului și albă, pentru Zr și Th. In ce privește compoziția, ei corespund hidroxizilor respectivi, în care unul sau mai mulți hidroxili au fost înlocuiți cu grupa OOH. Drept urmare a unei astfel de substituiri, proprietățile acide ale hidroxizilor de Ti și Zr cresc într'atât, încât sărurile lor devin stabile în soluții și nu mai sunt aproape deloc supuse hidrolizei. Compușii peroxidici de Ti și Zr sunt, prin urmare, peracizi tipici. Unele săruri ale acestora au fost obținute în stare solidă, așa sunt, de exemplu, sărurile de tipul $K_4EO_8 . 6\,H_2O$, provenite din hidroxizi, în care toți cei 4 hidroxili au fost înlocuiți cu grupa — OOH. Interesant de remarcat este faptul că prin înlocuirea câtorva hidroxili cu — OOH în $Ti(OH)_4$, coloarea substanței devine portocalie, iar printr'o înlocuire în continuare, care poate avea loc numai în prezența unui exces de apă și la temperaturi joase, substanța se decolorează din nou. Stabilitatea compușilor peroxidici se mărește în șirul Ti — Zr — Th. Spre deosebire de peroxizii Ti și Zr, derivații respectivi ai toriului (pentru care se cunosc produșii de substituire cu — OOH numai ai unora din hidroxilii hidroxidului)nu au proprietăți acide. Toți compușii peroxidici ai elementelor acestei subgrupe sunt oxidanți puternici, având din acest punct de vedere o comportare analoagă cu însă și apa oxigenată.

Deoarece proprietățile alcaline ale hidroxizilor de Ti, Zr și Th sunt mai puternic redate decât cele acide, sărurile cationilor incolori $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ și $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sunt mai stabile în soluție apoasă decât titanații și zirconații. Acest lucru se referă mai ales la sărurile toriului, a căror hidroliză nu se deosebește de hi-

roliza majorităţii compuşilor celorlalte metale. Dimpotrivă hidroliza sărurilor de $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ şi $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ este destul de intensă şi în soluţii concentrate iau naştere astfel radicalii bivalenţi de *titanil* ($TiO^{\cdot\cdot}$), *zirconil* ($ZrO^{\cdot\cdot}$)



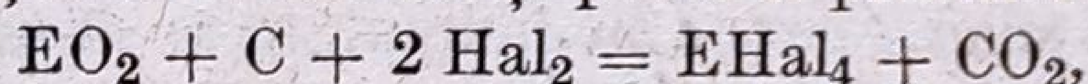
$$E^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2O = EO^{\cdot\cdot} + 2\,H.$$

Multe dintre sărurile titanului şi zirconiului sunt derivaţii acestor radicali şi nu ai ionilor $E^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Astfel sunt $(TiO)SO_4$, $(ZrO)Cl_2 \cdot 8\,H_2O$, etc. Hidroliza în continuare (mai ales în cazul $Zr^{\cdot\cdot}$) nu se produce într'un grad mai mare ca la sărurile majorităţii celorlalte metale.

Cea mai mare importanţă o au între compuşii de Ti, Zr şi Th *halogenurile* lor de tipul $EHal_4$. Caracterul lor se schimbă mult în şirul Ti — Th. De exemplu, în timp ce $TiCl_4$ în condiţii obişnuite este lichid, se solidifică la -23^0 şi fierbe la 136^0, $ThCl_4$ este o sare cu temperatura de topire (770^0) cât şi de fierbere (921^0) tipic ridicate. Cu excepţia ZrF_4 şi ThF_4, toate halogenurile $EHal_4$ sunt uşor solubile în apă, hidrolizând în urma disolvării.

Pentru toate aceste combinaţii este deosebit de caracteristică formarea de compuşi complecşi în stare liberă cu acizi aferenţi şi mai ales cu sărurile lor solubile. Unii dintre aceşti complecşi, ca de exemplu $K_2[ZrF_6]$ sunt cunoscuţi prin stabilitatea lor excepţională. Sărurile titanului se întrebuinţează ca mordant la vopsirea ţesăturilor, iar împreună cu sărurile toriului ele se întrebuinţeză în medicină în tratamentul unor anumite boli de piele.

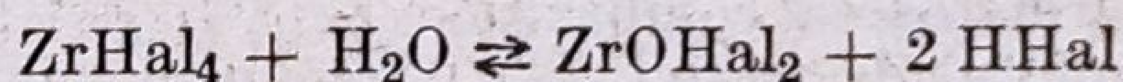
18. Halogenurile titanului cât şi ale analogilor lui, se obţin sau printr'o acţiune directă a elementelor prin încălzire, sau printr'o încălzire până la incandescenţă a unui amestec de oxizi ai metalelor respective cu carbon, în atmosfera halogenului. Această din urmă metodă se întrebuinţează în tehnică şi poate fi prezentată schematic astfel:



$$EO_2 + C + 2\,Hal_2 = EHal_4 + CO_2,$$

reacţie exotermică: 49 kcal pentru Ti, 78 kcal pentru Zr şi 134 kcal pentru Th.

Aproape toate halogenurile $EHal_4$ sunt incolore (afară de $TiBr_4$, TiJ_4 şi ZrJ_4) şi solide în condiţii obişnuite. In soluţii, sărurile de toriu hidrolizează relativ puţin; halogenurile zirconiului dimpotrivă şi mai ales ale titanului, se descompun complet în apă, reacţia fiind următoarea:



$$ZrHal_4 + H_2O \rightleftarrows ZrOHal_2 + 2\,HHal$$



$$TiHal_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows TiO_2 + 4\,HHal.$$

Ca urmare a hidrolizei, multe halogenuri de tipul $EHal_4$ încep să fumege în aer umed. Pe aceasta se bazează întrebuinţarea tetraclorurii de titan (împreună cu $SiCl_4$) la formarea perdelelor de fum.

In afară de hidroliza în soluţii, halogenurile (majoritatea lor) de tipul $EHal_4$ intră în *reacţii de adiţie*. In această privinţă ele se aseamănă foarte mult cu halogenurile respective ale elementelor subgrupei germaniului. $TiCl_4$, de exemplu, atât prin diversitatea cât şi prin stabilitatea produselor sale de adiţie se aseamănă foarte mult cu $SnCl_4$. Compuşii complecşi de formulă generală $M_2[EHal_6]$ şi care se formează prin combinarea halogenurilor $EHal_4$ cu alte săruri ale acizilor halogenaţi, sunt cei mai caracteristici pentru aceste halogenuri. Aceste săruri complexe sunt în majoritatea cazurilor incolore, cristalizează bine şi hidrolizează într'o măsură cu mult mai mică decât însuşi halogenurile $EHal_4$. Acest fapt ne indică stabilitatea ionului complex $EHal_6''$ în soluţie. Sarea de sodiu şi potasiu a acidului *titanofluorhidric* $H_2[TiF_6]$ se întrebuinţează ca mordant la colorarea stofelor şi a pieilor.

19. In tabela de mai jos sunt redate câteva proprietăţi ale halogenurilor *titanului* ($TiHal_4$):

Hal	F	Cl	Br	J
Coloarea	incol.	incol.	galben	roşu închis
Temperatura de topire (°C)	—	− 23	39	150
Temperatura de fierbere (°C)	284	136	230	> 360

Din punctul de vedere al constantelor lor fizice, halogenurile titanului se apropie foarte mult de compuşii respectivi ai Si, Ge şi Sn.

20. Pentru halogenurile *zirconiului* tetravalent este caracteristică trecerea prin încălzire din starea solidă direct în acea gazoasă. Temperatura la care presiunea vaporilor de $ZrCl_4$, $ZrBr_4$ şi ZrJ_4 atinge la 760 mm, este de 331°, respectiv 357° şi 431°. De aceea punctele lor de topire pot fi determinate numai la presiuni ridicate (25 at. în cazul $ZrCl_4$) şi punctele de topire se ridică la 437°, 450° şi respectiv 499°. Densitatea vaporilor corespunde pentru toate cele 3 combinaţii greutăţii lor moleculare.

Spre deosebire de halogenurile zirconiului, halogenurile hafniului şi toriului au temperaturi de fierbere ce sunt mai înalte decât temperaturile de topire:

Substanţa	$HfCl_4$	$HfBr_4$	$ThCl_4$	$ThBr_4$	ThJ_4
Temperatura de topire (C)	432	420	770	679	566
Temperatura de fierbere (C)	590	595	921	857	837

21. In timp ce aproape toate sărurile complexe de Zr şi Th sunt incolore, colorea compuşilor titanului depinde aproape exclusiv de natura halogenului

Acidul complex	$H_2[TiF_6]$	$H_2[TiCl_6]$	$H_2[TiBr_6]$	$H_2[TiJ_6]$
Coloarea sării	incolor	galben închis	roşu	roşu închis

Stabilitatea produşilor de adiţie ai halogenurilor $EHal_4$ se micşorează în şirul Ti — Zr — Th, iar în ceea ce priveşte halogenul începând dela F — Cl — Br spre J. Pentru ThJ_4 nu se cunosc deloc astfel de compuşi. In afară de tipul $M_2[EHal_6]$ s'au putut obţine pentru ThF_4 combinaţii cu formula generală $M[ThF_5]$, iar pentru ZrF_4 combinaţiile $M_3[ZrF_7]$, $M_4[ZrF_8]$ şi chiar $M_5[ZrF_9]$.

22. Cunoaştem săruri de ale zirconiului tetravalent nu numai pentru ionul de zirconil, dar şi pentru ionul *bizirconil* ($Zr_2O_3^{\cdot\cdot}$). Interesant de remarcat este faptul că la electroliza unei soluţii de $Zr(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, hidrogenul se adună la catod, iar zirconiul împreună cu SO_4'' se deplasează către anod. Aceasta ne îndreptăţeşte să ne fixăm asupra compoziţiei sulfatului de zirconiu hidratat, reprezentându-l ca pe un acid complex, $H_2[ZrO(SO_4)_2]$. E posibil ca o astfel de structură s'o aibă un şir întreg de săruri de zirconiu.

23. Sulfaţii de tipul $E(SO_4)_2$ se cunosc şi pentru zirconiu şi pentru toriu, în timp ce existenţa unei astfel de sări a titanului este îndoielnică. Din soluţiile acidulate cu acid sulfuric ale sulfatului de zirconiu şi de toriu, cristalele hidratate ale acestora iau naştere în condiţii obişnuite şi au următoarea compoziţie: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ şi $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$. Pentru titan se cunoaşte sulfatul de titanil, $(TiO)SO_4$, uşor solubil în apă rece.

Cifra de coordinaţie a atomului central al compuşilor complecşi de Ti, Zr şi Th, ce se formează prin combinarea sulfaţilor acestora cu alţi sulfaţi, creşte începând dela Ti spre Th. Astfel compuşi de tipul $M_2[E(SO_4)_3]$ se cunosc pentru toate cele 3 elemente; cei de tipul $M_4[E(SO_4)_4]$ se cunosc numai pentru Zr şi Th, iar dintre cei de tipul $M_8[E(SO_4)_6]$ este cunoscut numai compusul pentru toriu, pentru care a şi fost obţinută o sare de compoziţie $K_8[Th(SO_4)_6]$. Sulfatul de titanil dă naştere la compuşi de tipul $M_2[TiO(SO_4)_2]$. Demni de interes sunt şi peroxizii sulfaţilor complecşi de Ti şi Zr, $K_2[E(SO_4)_2] \cdot 3\,H_2O$, unde un ion de SO_4'' din compusul complex $M_2[E(SO_4)_3]$ este înlocuit de o grupă — O — O —.

24. Sărurile *azotate* ale titanului şi zirconiului sunt puţin caracteristice pentru aceste elemente, cu toate că se cunosc săruri de compoziţii: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, $Zr_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5\,H_2O$ şi $Zr(NO_3)_4 \cdot 5\,H_2O$. Ultima sare poate să separe cu uşurinţă acidul azotic şi să se transforme astfel în nitratul de zirconil. Nitratul de toriu, $Th(NO_3)_4 \cdot x\,H_2O$ (x este de cele mai multe ori egal cu 12), care se disolvă uşor în apă şi alcool, reprezintă o sare foarte importantă din punct de vedere tehnic, deoarece ea se întrebuinţează la confecţionarea sitelor pentru lămpile de gaz cu incandescenţă. Cu alţi azotaţi, nitratul de toriu formează cu uşurinţă compuşi complecşi, mai ales de compoziţie $M_2[Th(NO_3)_6]$. Sărurile de $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ ş.a. ale compuşilor complecşi de acest gen cristalizează fără apă. Dimpotrivă, sărurile de $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ etc., cristalizează cu 8 H_2O. Se cunosc de asemenea sărurile cu $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, etc. de tipul $M[Th(NO_3)_5]$, care cristalizează cu apă.

25. Dintre compuşii altor acizi de Zr şi Hf, deosebit de caracteristici sunt *fosfaţii* $E_3(PO_4)_4$, care precipită sub formă de precipitate albe prin acţiunea acidului fosforic asupra

soluțiilor sărurilor acestor 2 elemente. Fosfații se deosebesc prin aceea că sunt practic insolubili chiar în acizii tari cei mai concentrați și de aceea precipită (și chiar mai bine) într'un mediu puternic acid. Aceasta ne dă posibilitatea de a separa ușor Zr și Hf de toate celelalte metale (afară de Pa).

26. Deosebit de interesanți sunt și *carbonații complecși* ai toriului de tipul $M_6[Th(CO_3)_5]$ ușor solubili în apă și care iau naștere prin acțiunea soluțiilor carbonaților de Na sau K asupra $Th(OH)_4$. Luând naștere într'un exces de bază în care este insolubil, hidroxidul de toriu se disolvă ușor chiar în soluțiile diluate ale carbonaților. Cu toate că aú loc formări a unor astfel de complecși și pentru zirconiu, aceasta însă se întâmplă într'o măsură cu mult mai redusă — hidroxidul de zirconiu disolvându-se numai în soluțiile concentrate ale carbonaților de Na sau K. Dimpotrivă, într'un exces de $(NH_4)_2CO_3$ hidroxidul de zirconiu se disolvă aproape tot așa de ușor ca și hidroxidul de toriu. De solubilitatea hidroxidului de toriu în carbonații metalelor alcaline ne folosim în practică la separarea toriului de elementele grupei lantanidelor în cazul prelucrării monazitului.

27. Dintre compușii titanului și ai zirconiului, în cazurile când elementele acestea au o valență mică, o oarecare importanță practică o are deocamdată numai $TiCl_3$, care se întrebuințează la analizele chimice în calitate de reducător extrem de puternic. In stare anhidră, praful de coloare violet închis al *triclorurii de titan* se poate obține prin trecerea unui amestec de vapori de $TiCl_4$, cu un exces mare de hidrogen, printr'un tub adus la roșu. In soluție, acest compus ia naștere prin reducerea tetraclorurii de titan cu ajutorul hidrogenului născând. Ca urmare a reducerii soluției incolore de $TiCl_4$, aceasta se colorează în violet, coloare caracteristică pentru ionii $Ti^{\cdots}$ In această soluție se pot forma cristalele hidratate de $TiCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Prin păstrarea acestui corp într'un vas deschis, soluția se decolorează treptat din cauza oxidării ionului $Ti^{\cdots}$ până la $Ti^{\cdots\cdot}$ cu ajutorul oxigenului din aer.

28. Oxidul de titan (Ti_2O_3), care corespunde $TiCl_3$, se poate obține prin încălzirea oxidului de titan TiO_2 până la 1000° într'un curent de hidrogen. Acesta se prezintă sub formă de cristale de coloare violet închis, aproape insolubile în apă, cât și în acizii diluați. Hidroxidul corespunzător se formează sub formă de precipitat de coloare brună închis, prin acțiunea bazelor asupra sărurilor titanului tetravalent. Acest corp are numai proprietăți bazice, iar într'un exces de alcali nu se disolvă. Proprietatea cea mai importantă a $Ti(OH)_3$ constă în faptul că acesta se poate oxida extrem de ușor cu ajutorul oxigenului din aer. Interesant de remarcat este și faptul că dacă în soluție nu există alte substanțe care pot fi oxidate, odată cu oxidarea hidroxidului de titan are loc și formarea peroxidului de hidrogen. In prezență de $Ca(OH)_2$ (ce leagă imediat H_2O_2) reacția are următorul aspect din punct de vedere cantitativ:

$$2\,Ti(OH)_3 + O_2 + 2\,H_2O = 2\,Ti(OH)_4 + H_2O_2.$$

29. Pentru titanul *trivalent* se cunosc de asemenea sărurile violete ale acizilor halogenați: TiF_3, $TiBr_3 \cdot 6\,H_2O$ și $TiJ_3 \cdot 6\,H_2O$. Din ele se pot forma sărurile complexe de tipul $M_2[TiCl_5]$, $M_2[TiF_5]$ și $M_3[TiF_6]$. Cu amoniacul lichid, $TiCl_3$ formează un produs alb, cristalin, cu compoziția $TiCl_3 \cdot 6\,NH_3$, stabil numai la temperaturi joase. Sulfatul titanului trivalent $[Ti_2(SO_4)_3]$ care se obține în formă anhidră prin reducere electrolitică, are o coloare verde. In apă el nu se disolvă, iar soluția lui în acizii diluați (HCl sau H_2SO_4), are o coloare violetă, caracteristicăpentru sărurile de $Ti^{\cdots}$ Sulfatul titanului trivalent poate da naștere la un mare număr de săruri complexe, mai ales de tipul $M[Ti(SO_4)_2] \cdot 12\,H_2O$ (în care M = Rb sau Cs) și $M[Ti_3(SO_4)_5]$, care conțin cantități diferite de apă de cristalizare, cantitate ce depinde de natura cationului respectiv. Titanul trivalent se găsește probabil și în sulfura Ti_2S_3, de coloare verde închis. Dintre compușii zirconiului trivalent ne sunt cunoscuți $ZrCl_3$, de coloare roșu-cafeniu și $ZrBr_3$, de coloare albastru închis, compuși care iau naștere prin încălzirea halogenurilor respective $ZrHal_4$ cu aluminiul metalic într'un tub închis. Ambele combinații au proprietăți puternice de reducător. Așa, de exemplu, titanul tetravalent se reduce cu ajutorul lor până la cel bivalent.

30. Compușii titanului și zirconiului *bivalent* sunt cei mai puțin studiați. Pentru titan se cunoaște oxidul galben (TiO), sulfura de coloare roșu închis (TiS) și siliciura Ti_2Si. In afară de acestea, au fost obținute halogenurile de coloare neagră $TiCl_2$, $TiBr_2$, TiJ_2, $ZrCl_2$, $ZrBr_2$. Toate acestea se formează prin încălzirea halogenurilor respective $EHal_3$, în absența aerului, când se descompun conform ecuației:

$$2\,EHal_3 = EHal_2 + EHal_4.$$

Biclorura de titan se disolvă ușor în apă și alcool. Cu amoniacul lichid ea formează compusul $TiCl_2 \cdot 4\,NH_3$, care este stabil numai la temperaturi joase. Soluția de $TiCl_2$ se poate obține prin reducerea $TiCl_4$ cu ajutorul amalgamului de sodiu. Fiind oxidat de către oxigenul din aer, soluția incoloră de $TiCl_2$ se colorează repede în roșu-brun, după aceea ea trece în violet ($Ti^{\cdots}$), pentru a se decolora în cele din urmă ($Ti^{\cdots\cdot}$). Bromura zirconiului bivalent prezintă o oarecare importanță, deoarece ea se autoaprinde în aer.

Cu toate că elementele subgrupei titanului nu sunt din punct de vedere al structurii lor atomice analogi direcți ai siliciului, compușii lor în cazul valenței lor caracteristice ne arată că aceste elemente fac parte din aceeași serie cu siliciul. Așa, de exemplu, proprietățile oxizilor superiori se schimbă foarte regulat, prin trecerea dela Si către Th. Dimpotrivă, în direcția Si—Pb această regularitate nu mai are loc, ceea ce reiese, de exemplu, din căldurile de formare ale oxizilor superiori (kcal/mol. g EO_2):

Pb	Sn	Ge	Si	C	Si	Ti	Zr	Hf	Th
65	138	127	203	94	203	219	258	272	293

5	**B**	10,82	3 2
13	**Al**	26,97	3 8 2
21	**Sc**	45,10	2 9 8 2
31	**Ga**	69,72	3 18 8 2
39	**Y**	88,92	2 9 18 8 2
49	**In**	114,76	3 18 18 8 2
58—71	**La** şi lantanide	138,92—175,0	2 9 18 32 18 8 2
81	**Tl**	204,39	3 18 32 18 8 2
89	**Ac**	227	2 9 18 32 18 8 2

XI. GRUPA A TREIA A SISTEMULUI PERIODIC

Toate elementele acestei grupe au în stratul lor periferic cel mult câte 3 electroni. De aceea, tendinţa de captare a electronilor (până la completarea la octet a stratului periferic) nu poate să fie caracteristică pentru ele. Dimpotrivă, proprietăţile *metalice* ale borului cât şi ale analogilor săi ar trebui să fie mai puternic redate decât pentru elementele respective din grupa a IV-a.

Prin analogie cu subgrupa titanului, putem să ne aşteptăm ca scandiul şi elementele ce urmează imediat după el să aibă tendinţa de a ceda nu numai cei doi electroni ai stratului periferic, ci şi electronul de prisos din compoziţia octetului, adică ele să fie în majoritatea cazurilor *trivalente* (metale). Pe de altă parte, prin analogie cu subgrupa germaniului, putem să ne aşteptăm ca Ga, In şi Tl să poată fi de o valenţă mai mică decât trei, în multe combinaţii de ale lor.

Faţă de analogul lui cel mai apropiat — aluminiul — primul element al acestei grupe — borul — se află în acelaşi raport ca şi carbonul faţă de siliciu. Cu toate că aceste două elemente au multe trăsături comune, acestea se limitează mai ales la faptul că au aceeaşi valenţă şi la proprietăţile ce decurg din această împrejurare. Deşi borul se deosebeşte în multe privinţe de aluminiu, totuşi în general vorbind, chimia borului se aseamănă mult mai curând cu chimia aluminiului.

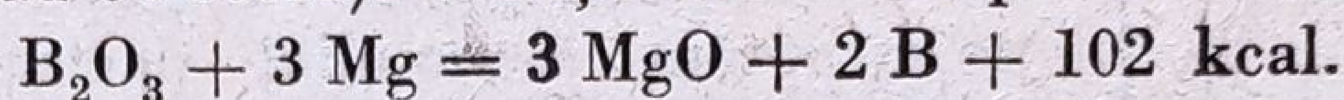
§ 1. **Borul.** Borul face parte dintre elementele destul de răspândite: el este conţinut în scoarţa pământului în proporţie de $5 \cdot 10^{-4}$ %. In natură borul se găseşte aproape numai sub formă de acizi — *acidul boric* în stare liberă (H_3BO_3), boraxul ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) şi într'o serie de minerale mai complexe. Cantităţi mici din acest element intră în compoziţia cenuşii multor cărbuni de pământ. Acidul boric se găseşte în apele unor izvoare fierbinţi, de exemplu, în U. R. S. S., în Caucaz.

Producţia anuală mondială a combinaţiilor borului se cifrează la 300.000 tone. Pentru industria borului din U. R. S. S., cea mai mare importanţă o au zăcămintele de minerale de bor din lacul Indersc (Uralul de Sud). In practică, cea mai mare importanţă o au compuşii borului : boraxul şi acidul boric.

1. Boraxul era cunoscut încă de pe vremea alchimiştilor şi este amintit deja în lucrările lui Geber. In stare liberă el a fost obţinut pentru prima oară în anul 1808 de către Gay Lussac şi Thénard.

2. Acidul boric se întrebuinţează la emailatul vaselor de fier (introdus în compoziţia emailului), în medicină (ca soluţie desinfectantă etc.), precum şi ca produs ce serveşte la prepararea celorlalte combinaţii ale borului. Boraxul se întrebuinţează într'o serie de industrii ca : industria sticlei, a ceramicei, a pielăriei, a hârtiei, etc., cât şi în medicină (în tratamentul epilepsiei). Prezenţa în pământ a unor cantităţi minime de compuşi ai borului este necesară pentru creşterea normală a bumbacului, tutunului ca şi a legumelor. S'a stabilit că îngrăşarea pământului, pe care se cultivă sfecla de zahăr, cu preparate de bor, urcă simţitor recolta sfeclei.

In stare liberă, borul poate fi obţinut din acidul boric. Prin încălzire, acesta trece în anhidrida borică (B_2O_3) care este apoi încălzită până la roşu cu magneziu metalic (sau cu sodiu). Reacţia are loc după următoarea ecuaţie :



$$B_2O_3 + 3\,Mg = 3\,MgO + 2\,B + 102\ \text{kcal.}$$

După tratarea produşilor reacţiei cu acid clorhidric (pentru îndepărtarea lui MgO), borul rămâne în stare liberă sub formă de praf roşu-brun închis. El se topeşte la 2075^0 şi fierbe la 2550^0.

3. Cel mai curat bor elementar a fost obţinut prin descompunerea termică a vaporilor de BBr_3 cu ajutorul unui fir de tantal încălzit la 1500° printr'un curent electric. S'au obţinut astfel cristale foarte mici cu densitatea 2,3 şi care din punctul de vedere al durităţii lor nu sunt decât puţin inferioare diamantului. Ele au o strălucire metalică şi conduc destul de bine electricitatea. Prin încălzirea lor până la 600°, conductibilitatea lor electrică creşte aproximativ de 100 de ori.

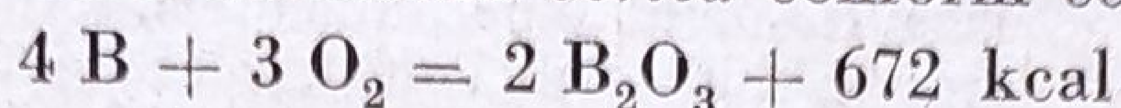
Faţă de aer şi apă, borul este absolut stabil. Reacţia lui cu vaporii de apă este însoţită de producere de B_2O_3 cu eliminare de hidrogen. Această reacţie nu are loc decât la temperaturi foarte înalte (incandescenţă). Borul nu se disolvă în acizii care nu sunt oxidanţi. Acidul azotic concentrat îl oxidează treptat până la acid boric. Sărurile acestuia se obţin şi prin topirea borului cu baze (în prezenţa unui oxidant).

In condiţii normale, borul este foarte inert. Dimpotrivă, la temperaturi înalte, el se combină direct nu numai cu oxigenul, clorul şi bromul, dar şi cu sulful şi azotul. Incălzit la incandescenţă, borul pune în libertate elementele respective chiar din oxizi atât de stabili ca : P_2O_5, CO_2 şi SiO_2, cât şi din oxizii multor metale. Prin topirea borului cu unele dintre aceste combinaţii iau naştere *borurile* acestor metale, ca de exemplu : *borura de magneziu*, Mg_3B_2.

4. La fel cu azoturile, carburile şi siliciurile, unele *boruri*, după compoziţia lor, corespund valenţelor cunoscute pentru elementele respective. Astfel în afară de Mg_3B_2 se cunosc MnB, MnB_2, Cr_3B_2, CrB, Mo_3B_4, WB_2. In alte cazuri, compoziţia borurilor este cu mult mai complexă. Ca exemple ne pot servi în acest caz borurile aluminiului, AlB_2 şi AlB_{12}. Această din urmă combinaţie se obţine prin recristalizarea borului din aluminiul topit. Din punct de vedere al proprietăţilor lor, borurile se aseamănă mult cu siliciurile. Aşa, de exemplu, multe dintre aceste combinaţii se caracterizează prin duritatea

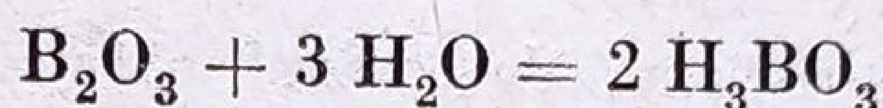
lor mare și prin punctele lor de topire foarte înalte. De exemplu, punctele de topire pentru ZrB, HfB și WB sunt respectiv 2990°, 3060° și 2920°.

Oxizii sunt compușii cei mai caracteristici pentru bor. Incălzit în aer până la 700°, borul se aprinde și arde cu o flacără roșiatică, degajând o cantitate mare de căldură și formând *anhidrida borică* conform ecuației:



$$4\,B + 3\,O_2 = 2\,B_2O_3 + 672\ \text{kcal}$$

In practică, B_2O_3 se obține cel mai lesne prin încălzirea H_3BO_3. Indiferent de metoda prin care el se obține, oxidul de bor se prezintă sub formă de masă sticloasă incoloră, care la 294° se transformă într'un lichid vâscos. In aer, B_2O_3 absoarbe umiditatea, iar în apă se disolvă, dând naștere acidului boric (H_3BO_3) conform ecuației:



$$B_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3BO_3$$

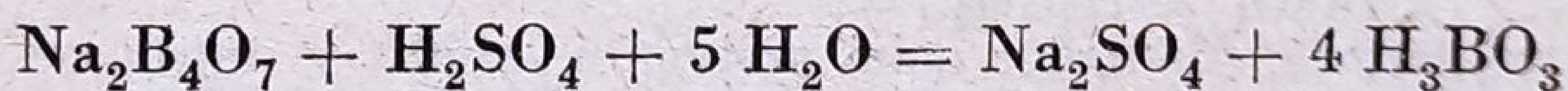
Acidul boric (mai exact *ortoboric*) se prezintă sub formă de cristale incolore, care sunt relativ puțin solubile în apă (cca 4 g la 100 g de apă în condiții obișnuite). Prin încălzire, el pierde apa și trece la început (la 140°) în *acid metaboric* (HBO_2), iar după aceea în *acid tetraboric* ($H_2B_4O_7$), pentru ca până la urmă să treacă în anhidridă borică. Prin disolvarea tuturor acestor substanțe în apă, toate trec în H_3BO_3.

Disocierea hidroxidului $B(OH)_3$ în soluție are loc după tipul acidului. Cu toate acestea, acidul boric este un acid foarte slab și de aceea din soluțiile sărurilor sale se poate obține ușor majoritatea acizilor. Sărurile lui (*borații*) nu se obțin de regulă din H_3BO_3, ci din diferiți acizi *poliborici*, având formula generală $xB_2O_3 \cdot yH_2O$ și mai ales din acidul *tetraboric* ($x = 2$, $y = 1$). Acesta din urmă este un acid cu mult mai mare decât acidul boric obișnuit. Sărurile acidului $H_2B_4O_7$ se obțin întotdeauna prin neutralizarea acidului H_3BO_3 prin baze, conform ecuației:



$$2\,NaOH + 4\,H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7\,H_2O$$

Pe de altă parte, prin acțiunea acizilor tari asupra tetraboratului se obține acidul ortoboric:



$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5\,H_2O = Na_2SO_4 + 4\,H_3BO_3$$

In apă, dintre toți borații sunt solubile numai sărurile de Na și K și a câtorva metale monovalente mai active. Hidrolizând, soluțiile lor au o reacție puternic bazică.

Din punct de vedere practic, cel mai important borat este *boraxul* — sarea de sodiu a acidului tetraboric. In condiții normale, ea se obține în soluții sub formă de cristale mari, incolore, care pierd apa la aer, de compoziție $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$. In apă rece, boraxul se disolvă relativ puțin (cca 4 g la 100 g H_2O). Solubilitatea lui crește mult prin încălzire.

$Na_2B_4O_7$ anhidru se obține prin încălzirea cristalelor hidratate, la 400°. La cca 880° el se topește formând o masă sticloasă, incoloră, care nu se descompune oricât de tare ar fi încălzită. Din cauza acestei stabilități a boraților la temperaturi înalte, majoritatea acizilor pot fi scoși din sărurile lor cu ajutorul acidului boric, la temperaturi înalte. In această privință (cât și prin faptul că este un acid foarte slab) acidul boric se aseamănă foarte mult cu acidul silicic.

5. Anhidrida borică are densitatea 1,8 și fierbe la 1860°. Acidul boric care îi corespunde ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$), colorează flacăra într'un verde caracteristic și este puțin volatil în prezența vaporilor de apă. In afară de apă, el se disolvă ușor în câțiva alcooli. Interesant este faptul că un amestec de alcooli cu apă se dovedește a fi de multe ori mai puțin activ decât fiecare dintre acești solvenți luați în parte (fig. 243). Acidul boric este un bun desinfectant și o substanță care conservă bine alimentele, dar cu toate acestea nu poate fi întrebuințat în industria alimentară, deoarece are o influență nefastă asupra digestiei.

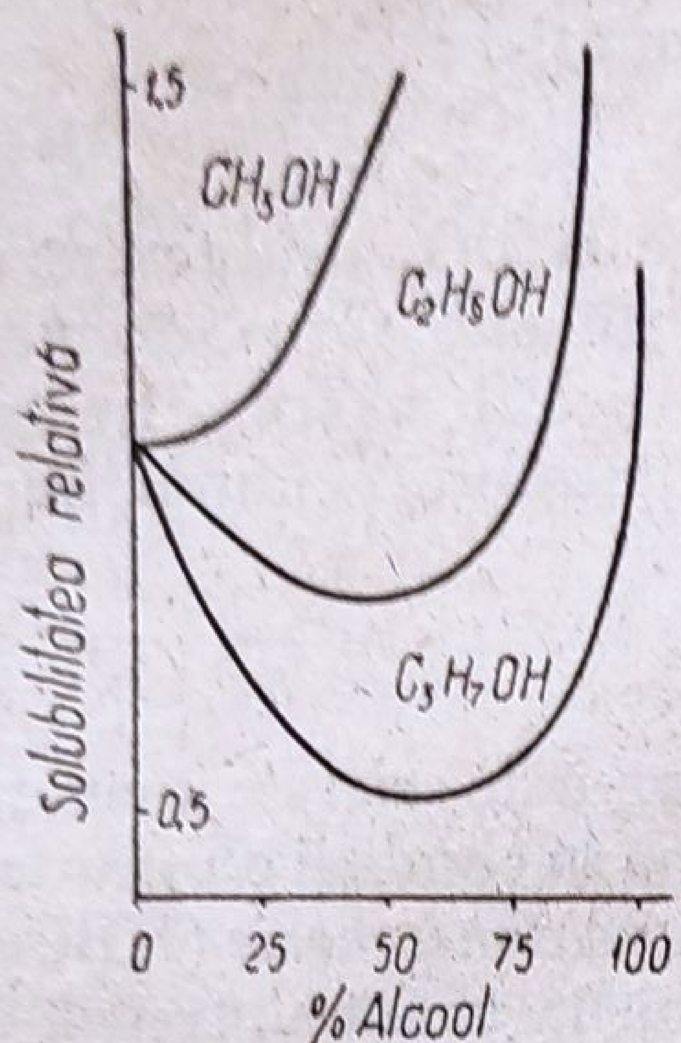
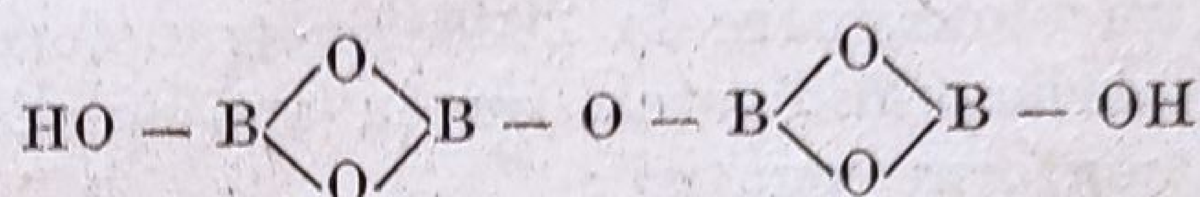


Fig. 243. — Solubilitatea H_3BO_3 în amestecuri apă-alcooli.

6. Acidul tetraboric ($K_1 = 2 \cdot 10^4$ $K_2 = 2 \cdot 10^5$) poate fi redat prin următoarea formulă structurală:



In afară de boraxul obișnuit, se cunoaște pentru decapat sarea de sodiu cristalizată, caracteristic $Na_2B_4O_7 \cdot 5\ H_2O$ (borax pentru giuvaergerie), care precipită din soluții la o temperatură de peste 60°, fără să piardă apa la aer.

7. Din unele săruri se pot scoate acizi mai volatili la temperaturi înalte, nu numai cu ajutorul acidului boric, dar și cu borax, deoarece acesta reacționează cu oxizii metalelor ce se formează în aceste condiții, conform ecuației:



$$Na_2B_4O_7 + CoO = 2\,NaBO_2 + Co(BO_2)_2.$$

Deoarece borații unor metale au o culoare caracteristică, soluțiile lor în borax topit au aspectul unei materii sticloase colorate. Aceasta folosește la cercetarea unor minerale cât și în chimia analitcă, pentru găsirea de elemente ce formează cu boraxul astfel de sticle colorate. De obiceii aceste reacții au loc într'un ochiu din sârmă de platină, în care se prinde picătura colorată de sticlă de borax („perla de borax").

8. Cu toate că proprietățile bazice nu sunt caracteristice pentru $B(OH)_3$, se cunoaște totuși sarea pe care acest hidroxid o formează cu acidul metafosforic și care se prezintă sub formă de praf alb. Acesta din urmă se obține prin acțiunea dintre soluțiile celor doi acizi în acid acetic sau acid sulfuric concentrat. Această sare are compoziția $(BO)PO_3$ și nu provine dela ionul B^{3+}, ci dela radicalul monovalent de boril, BO^+, care este analogul radicalului titanil, zirconil, etc. Astfel se remarcă la $B(OH)_3$ slabe proprietăți *amfotere*. In apă fosfatul de boril hidrolizează complet. Se cunoaște de asemenea analogul fosfatului și anume arseniatul $(BO)AsO_3$ de boril. Acest compus poate fi obținut prin încălzirea unui amestec de $(NH_4)_2HAsO_4$ și H_3BO_3.

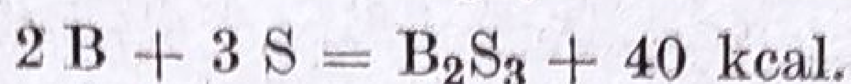
9. Dintre sărurile diferiților acizi poliborici, multe se întâlnesc în stare naturală și servesc ca materie primă pentru obținerea combinațiilor borului. Astfel, de exemplu, cunoaștem minerale ca: *pinnoitul* $MgB_2O_4 \cdot 3\ H_2O$ (compușii acidului biboric cu $x = 1$, $y = 1$), *pandermitul* $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3\ H_2O$ și *colemanitul* $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\ H_2O$, care sunt derivații acidului *hexaboric* $x = 3$, $y = 2$ etc.). Pe lângă sărurile acizilor poliborici, care sunt acizi *isopolici* ai borului, se cunosc și derivații câtorva *heteropoliacizi*, ca de exemplu $H_9[B(W_2O_7)_6]$. Acest compus corespunde hidroxidului necunoscut în stare liberă H_9BO_6 (adică $B_2O_3 \cdot 9\ H_2O$)

10. Pe lângă borax și acid boric, o oarecare însemnătate practică o au și *acizii perborici* și *perborații* ce se obțin prin înlocuirea unuia din atomii oxigenului din borați printr'o grupă peroxidică — O — O —. Mai des se întâlnește în practică perboratul de compoziție $NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$ care poate fi obținut prin acțiunea H_2O_2 asupra unei soluții de borat de sodiu. El se prezintă sub forma unor cristale incolore, relativ puțin solubile în apă (2...3 părți la 100 de părți apă, în condiții obișnuite). Din punctul de vedere al acțiunii lui oxidante, perboratul de sodiu se comportă la fel ca și peroxidul de hidrogen în stare liberă. Perborații se întrebuințează la albirea lânii, mătăsii, paielor, etc., cât și pentru desinfectare.

11. Dintre ceilalți perborați, $Na_2B_4O_8 \cdot 10\ H_2O$ ce se aseamănă din punct de vedere al compoziției cu boraxul este cel mai cunoscut. El se obține prin disolvarea în apă a acidului boric (H_3BO_3) și a peroxidului de sodiu (Na_2O_2),iar prin recristalizare în soluție apoasă

trece în $NaBO_3 \cdot 4\,H_2O$. Această sare se deosebeşte întru câtva în ceea ce priveşte proprietăţile oxidante de ceilalţi perboraţi (la fel cu H_2O_2, el pune imediat în libertate iodul dintr'o soluţie de iodură de potasiu). Acest fapt ne arată că aici avem de a face cu o altă structură : probabil că această sare este un metaborat de sodiu care conţine peroxid de hidrogen în loc de apă de cristalizare, cu alte cuvinte corespunde compoziţiei $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O$.

12. Compusul borului cu *sulful*, analog oxidului de bor B_2S_3, se obţine sub formă de masă sticloasă, incoloră, prin încălzirea la roşu a borului în vapori de sulf. Reacţia dintre aceste 2 elemente se produce cu o mare degajare de căldură :



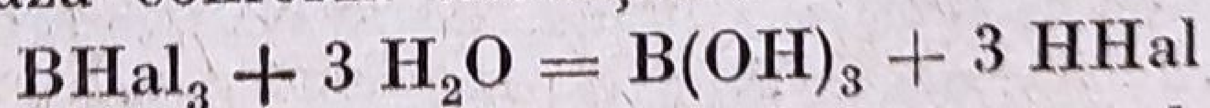
$$2\,B + 3\,S = B_2S_3 + 40\ \text{kcal.}$$

Sulfura de bor poate să fie recristalizată dintr'o soluţie de PCl_3, obţinându-se astfel nişte ace care se topesc la 310°. Cu halogenurile borului şi amoniac, sulfura de bor poate da naştere la produse de adiţie în formă de cristale (ca de exemplu $B_2S_3 \cdot 6\,NH_3$), care, în apă se descompune complet în acid boric şi H_2S. Prin acţiunea hidrogenului sulfurat asupra BBr_3 au fost obţinuţi compuşii sulfurici ai borului, sub formă de ace albe, care din punct de vedere al compoziţiei corespund *acidului tiometaboric* (HBS_2). Chiar la temperaturi obişnuite, acest compus elimină hidrogenul sulfurat ; în apă hidrolizează imediat, iar în benzen se disolvă fără a suferi modificări. Se cunoaşte de asemenea *seleniura* de compoziţie B_2Se_3, care din punct de vedere al compoziţiei este analogul sulfurii de bor.

13. *Carbura* borului (B_6C) se obţine sub formă de cristale strălucitoare de culoare neagră prin încălzirea la roşu a unui amestec de bor (sau B_2O_3) cu carbon în cuptorul electric. Această carbură se caracterizează prin duritatea ei excesivă (care se apropie de duritatea diamantului) şi printr'o stabilitate excepţională în raport cu diferiţi agenţi chimici. Aşa, de exemplu, la temperaturi sub 1000°, clorul şi oxigenul nu au nicio acţiune asupra ei. Când conţinutul de carbon creşte (până la B_4C sau B_3C), duritatea carburii devine şi mai mare. Cu ajutorul acestei carburi se poate sgâria chiar şi suprafaţa diamantului. Carburile cu astfel de compoziţie încep a fi întrebuinţate în industrie în locul diamantului la lucrările de foraj şi altele. Dintre *siliciurile* borului se cunosc B_3Si şi B_6Si.

14. Cu azotul, borul se combină direct la o temperatură de peste 1200°. *Azotura* de bor (BN) se poate obţine de asemenea prin încălzirea la roşu a borului sau a oxidului de bor în atmosferă de amoniac. Azotura se prezintă sub formă de praf alb,ce se aseamănă cu talcul, având densitatea 2,34 şi care se topeşte abia la cca 3000° (sub presiune). După cum ne indică studiul cu ajutorul razelor Röntgen, BN se aseamănă mult din punct de vedere al structurii sale cristaline cu grafitul. Din punct de vedere chimic, azotura de bor se caracterizează printr'o stabilitate foarte mare : asupra ei nu au nicio acţiune nici soluţiile de acizi şi de baze, nici clorul, etc. Prin topire cu baze sau prin acţiunea vaporilor de apă la temperaturi înalte (incandescenţă), ea se descompune totuşi, cu formare de amoniac. Interesant este faptul că atunci când conţine mici urme de C şi B_2O_3, azotura de bor devine puternic fosforescentă după o prealabilă iluminare.

Compuşii *halogenaţi* ai borului (formula generală $BHal_3$) se pot obţine prin combinarea directă a borului cu halogenul respectiv, prin încălzire. Aceşti compuşi sunt substanţe incolore, care datorită hidrolizei, încep să fumege în aer umed. *Fluorura de bor* (BF_3) este în condiţii obişnuite un gaz, BCl_3 fierbe la + 18°, BBr_3 este un lichid, iar BJ_3 un solid. In soluţie de apă, toate aceste combinaţii hidrolizează conform excuaţiei :



$$BHal_3 + 3\,H_2O = B(OH)_3 + 3\,HHal$$

O reacţie caracteristică pentru halogenurile borului (în afară de BJ_3) este aceea de *adiţie* cu moleculele diferitelor substanţe, de exemplu cu o serie de combinaţii organice. Fluorura de bor se deosebeşte de analogii ei prin faptul că poate să dea naştere la produşi de adiţie cu HF şi cu sărurile acestui acid. Acidul complex *borofluorhidric* (HBF_4) este stabil numai în soluţie, iar în stare liberă se descompune în BF_3 şi HF. Proprietăţile lui acide sunt cu mult mai vizibil redate decât la HF. Majoritatea sărurilor acidului borofluorhidric (*fluoroboraţii*) sunt incolori şi uşor solubili. Mulţi dintre aceştia cristalizează uşor şi, în

absența umidității, ei pot fi încălziți puternic fără a suferi vreo schimbare. De exemplu KBF_4 se topește la 530° fără a se descompune.

15. In practică halogenurile borului se obțin cel mai ușor chiar din bor sau din B_2O_3, prin încălzire la roșu cu carbon, în atmosfera halogenului respectiv. In cazul BF_3 se întrebuințează pe o scară mai întinsă o altă metodă și anume : se încălzește un amestec de B_2O_3 și CaF_2 cu acid sulfuric concentrat. Reacția decurge conform ecuației :



$$B_2O_3 + 3\,CaF_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,BF_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,H_2O.$$

16. Structura moleculelor tuturor acestor halogenuri coincide cu un triunghiu plan cu atomul B situat la centru. Iată în tabela de mai jos unele constante ale acestor combinații :

Substanța	BF_3	BCl_3	BBr_3	BJ_3
Căldura de formare (kcal/mol g)	257	95	43	—
d_{3Hal} (Å)	1,30	1,73	1,87	—
Temperatura de topire (°C)	−129	−108	−47	+43
Temperatura de fierbere (°C)	−101	+18	91	210

17. Interesantă este reacția dintre halogenura borului cu acizii halogenați. In sistemul gazos :



$$BX_3 + 3\,HY \rightleftarrows BY_3 + 3\,HX,$$

echilibrul se deplasează repede spre dreapta, dacă halogenul Y este așezat în sistemul periodic deasupra halogenului X și spre stânga, dacă X este deasupra lui Y. De exemplu din BJ_3 și HBr se formează ușor BBr_3 și HJ, în timp ce reacția inversă poate să se producă numai la o temperatură de 300...400° și atunci numai într'o măsură foarte redusă.

18. Soluțiile sărurilor HBF_4 cu metalele K, Na, etc. dau o reacție acidă (la turnesol), ceea ce indică o hidroliză parțială ce decurge conform ecuației :



$$KBF_4 + 3\,H_2O = KF + 3\,HF + B(OH)_3.$$

Cu toate acestea gradul unei atari hidrolize este foarte redus. Acest lucru reiese chiar din faptul că nici HBF_4 însuși, nici soluțiile sărurilor lui nu au vreo acțiune, la temperaturi obișnuite, asupra sticlei (adică conțin în foarte mică măsură HF în stare liberă). Prin urmare ionul complex BF'_4 este foarte stabil în raport cu apa.

Prin adăogarea unei baze la soluția de sare complexă, echilibrul hidrolizei se deplasează spre dreapta, adică descompunerea se intensifică. Din cauza formării de HBF_4, hidroliza fluorurii de bor BF_3 decurge ceva mai deosebit decât în cazul celorlalte halogenuri de bor și anume conform ecuației :

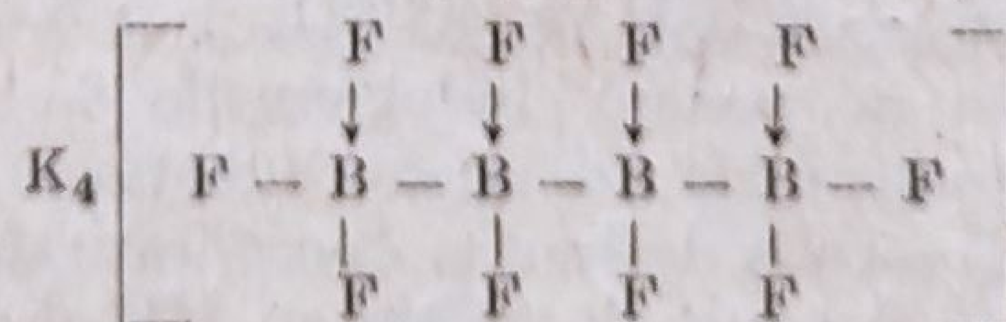


$$4\,BF_3 + 3\,H_2O = B(OH)_3 + 3\,HBF_4.$$

Astfel, în reacție intră numai 1/4 din cantitatea de BF_3 disolvată.

19. Fluoroborații de Sn și Pb, ușor solubili, se întrebuințează la rafinarea (purificarea) electrolitică a acestor metale. Pe lângă sărurile obișnuite, acidul borofluorhidric poate să dea naștere unui produs foarte caracteristic, de compoziție $NOBF_4$, care se obține prin trecerea N_2O_3 printr'o soluție concentrată de HBF_4. Această substanță se prezintă sub formă de cristale dure și incolore. Prin încălzire cu fluorura de Na și K pune în libertate NOF.

20. Prin încălzirea KBF_4, topit la peste 550°, fluorul pus în libertate în aceste condiții formează o sare de compoziție $K_4B_4F_{10}$. Acest compus are următoarea structură :



21. Ca și azotul, borul se caracterizează prin cifra de coordinație egală cu patru pentru formarea de compuși complecși. Totuși compușii complecși formați de aceste două elemente și care au aceeași structură, nu au același caracter electrochimic : borul dă naștere la *anioni* $[BF_4]^-$, iar azotul la *cationi* $[NH_4]^+$. Deoarece la carbon, care are o situație medie între ele, cifra de coordinație pentru formarea de compuși complecși coincide cu valența

lui, derivații corespunzători sunt electroneutri și el prezintă un caz de trecere, ceea ce reiese din asemănarea următoare :



$$H[BF_4]\ [CF_4]\ [CH_4]\ [NH_4]F.$$

22. Cu prilejul formării compușilor complecși ai halogenurilor borului cu alte substanțe, atomul de B joacă rolul de acceptor (IX, § 2, 2). Din această cauză, numai moleculele care conțin atomi cu o funcție bine stabilită de dătător, ca de exemplu NH_3, pot să se combine cu moleculele $BHal_3$.

Dintre compușii complecși ai BF_3, care iau naștere din reacția cu amoniacul anhidru, o importanță deosebită o prezintă produsul de adiție $BF_3 \cdot NH_3$, care prin încălzire distilă fără să se descompună, adică se caracterizează printr'o stabilitate foarte mare. Compușii complecși cu un conținut mai bogat în amoniac ($BF_3 \cdot 2\,NH_3$ și $BF_3 \cdot 3\,NH_3$) sunt lichizi în condiții obișnuite și relativ nestabili. Reacția dintre BCl_3 și amoniac este puțin diferită :



$$BCl_3 + 3\,NH_3 = B(NH_2)_3 + 3\,HCl$$

Primul stadiu al acestei reacții constă și în acest caz, probabil, în adiția amoniacului la molecula de BCl_3.

Ușurința cu care molecula $BHal_3$ poate da naștere la compuși complecși, descrește destul de repede în direcția F — Cl — Br — J. Acest fapt este condiționat mai ales prin tendința de acoperire a atomului de bor care se manifestă din ce în ce mai mult pe măsură ce volumul halogenului crește. Totuși asistăm uneori la particularități individuale destul de interesante. Așa, de exemplu, BF_3 dă naștere la compuși complecși cu SO_2, în timp ce cu $POCl_3$ nu se combină deloc. BCl_3 se comportă tocmai invers. Pentru BF_3 se cunosc compușii complecși mai mult sau mai puțin stabili cu H_2O, $2\,H_2O$, PH_3, SOF_2, $(CH_3)_2O$, etc. Dintre acestea compusul, complex $BF_3\,2 \cdot H_2O$, care se topește la $+\,6°$, este probabil o sare de tipul $[H_3O][HOBF_3]$.

Cu *hidrogenul* borul nu se combină direct, totuși prin acțiunea simultană a acizilor și a hidrogenului în stare liberă asupra Mg_3B_2 iau naștere cantități foarte mici de amestecuri de diferite *hidruri de bor* (*borani*) printre care predomină hidrura cu formula B_4H_{10}. Aceasta se descompune ușor în H_2, B_2H_6 și o serie de alte hidruri mai puțin bogate în hidrogen.

Din punct de vedere al proprietăților lor fizice, boranii se aseamănă foarte mult cu hidrocarburile și silanii analogi din punct de vedere al compoziției, fapt care reiese din următoarea tabelă, unde sunt redate punctele lor de topire și de fierbere :

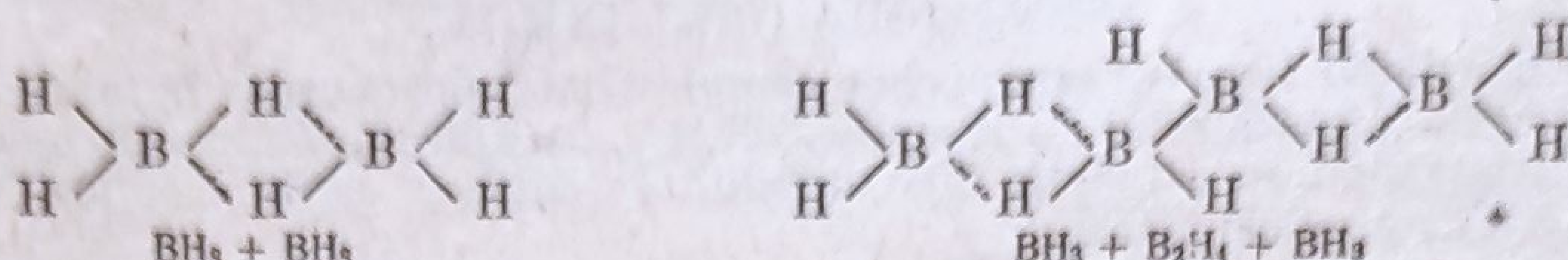
C_3H_6	B_2H_6	Si_2H_6		C_4H_{10}	B_4H_{10}	Si_4H_{10}
−172°	−166°	−132°	punct de topire	−138°	−120°	−84°
−88°	− 94°	− 15°	punct de fierbere	0°	+18°	+107°

Boranii cei mai simpli sunt incolori și au un miros respingător. Din punct de vedere al proprietăților chimice, ei se aseamănă foarte mult cu silanii. Ca și aceștia (chiar într'o măsură mai mare) ei sunt nestabili în condiții obișnuite. Așa, de exemplu, amestecul gazos care se obține prin descompunerea Mg_3B_2 cu ajutorul acizilor, se autoaprinde în aer și arde cu formare de B_2O_3 și apă.

23. Structura hidrogenurilor borului a fost multă vreme necunoscută. Deoarece atomul de B are numai 3 electroni în stratul periferic, s'a crezut că poate fi cel mult trivalent. De aceea moleculele acestor combinații ar fi trebuit să aibă următorul aspect : BH_3, B_2H_4, B_3H_5, etc. Cu toate acestea nu se cunosc borani care să aibă o astfel de compoziție.

Moleculele reale ale acestor compuși ar trebui să fie considerate ca un rezultat al combinației structurilor saturate prin intermediul legăturilor de hidrogen, despre care am

vorbit într'un capitol precedent (IV, § 4, 5). In felul acesta structura B_2H_6 și B_4H_{10} poate fi reprezentată astfel:



24. Următoarele 6 hidrogenuri sunt deocamdată mai bine studiate. Iată și temperaturile lor de fierbere și de topire:

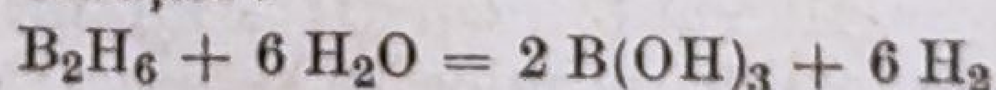
Substanța	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_5H_9	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$
Temperatura de topire (°C)	−166	−123	−129	−47	−65	+100
Temperatura de fierbere (°C)	−93	+18	63	48		213

Toți acești compuși sunt incolori, foarte otrăvitori, având și un miros foarte neplăcut. Inspirați în cantități foarte mici, provoacă dureri de cap și vomitări. In stare pură și sub formă gazoasă, ei nu se autoaprind în aer. Hidrurile de bor, B_5H_{11}, B_5H_9 și B_4H_{10} sunt gazoase în condiții obișnuite. $B_{10}H_{14}$ se prezintă sub formă de cristale incolore, insolubile în apă, însă care se disolvă în CS_2 și se volatilizează fără să se descompună. In afară de aceste combinații se mai cunosc (dar nu au fost încă bine studiate), alte câteva combinații de acest fel, sărace în hidrogen, corpuri solide, ce se deosebesc prin culoarea lor (în majoritatea cazurilor sunt de nuanță galbenă) și prin solubilitatea lor în apă cât și în sulfura de carbon. Culoarea brună a majorității acestor produși, săraci în hidrogen, se apropie de coloarea borului în stare liberă.

25. Molecula *diboranului* are o structură spațială ce corespunde la doi tetraedri cu o latură comună (Necrasov, 1940). Această structură se caracterizează prin distanța B — B = 1,80 Å, B — H (exterior) = 1,23 Å, B — H (interior) = 1,33 Å și prin unghiurile HBH (exterior) = 125°, HBH (interior) = 95° (Diatchin și Sârchin, 1943).

Complet izolat de contactul cu aerul și apa, B_2H_6 este destul de stabil și poate fi păstrat în astfel de condiții, fără să se descompună, luni întregi. Descompunerea celui mai nestabil dintre toate combinațiile de acest fel, B_4H_{10}, are loc în condiții obișnuite și foarte încet. Produșii descompunerii lui sunt hidrogenul și toate celelalte hidruri ale borului, cantitatea respectivă a acestora din urmă depinzând de condițiile în care are loc procesul de descompunere. Așa, de exemplu, B_2H_6 se obține cel mai ușor prin încălzirea B_4H_{10} timp de câteva ore la 100°. Prima reacție a descompunerii B_4H_{10} dă naștere probabil la hidrogen și la hidruri mai sărace în hidrogen, iar faptul că în produșii reacției se găsesc compușii B_2H_6, se explică prin acțiunea hidrogenului născând asupra B_4H_{10}, care nu este încă descompus în acel moment. Acest sens al procesului se confirmă prin faptul că adăugându-se Si_2H_6 la B_4H_{10} în momentul când acesta se descompune, Si_2H_6 se transformă complet în SiH_4.

26. Ca și silanii, boranii se disolvă fără a se descompune în mulți solvenți organici. Dimpotrivă, în apă acești compuși se descompun (cu mult mai repede decât silanii), cu formare de hidrogen conform ecuației:



$$B_2H_6 + 6\,H_2O = 2\,B(OH)_3 + 6\,H_2$$

Viteza acestei reacții scade în direcția indicată de ecuație: B_2H_6 se descompune foarte repede, dar în cazul B_6H_{10} viteza scade foarte încet. Interesant este faptul că B_2H_6 nu reacționează cu hidrogenul sulfurat.

27. Ca și silanii, hidrurile borului nu intră în combinație cu acidul sulfuric concentrat. Cu bazele are loc o reacție pe care nu am întâlnit-o în chimia siliciului. Dacă în atmosfera de B_2H_6 introducem un bastonaș de KOH solid, acesta se acoperă cu o pojghiță albă de *hipoborat* de potasiu cristalin, care se formează după ecuația:

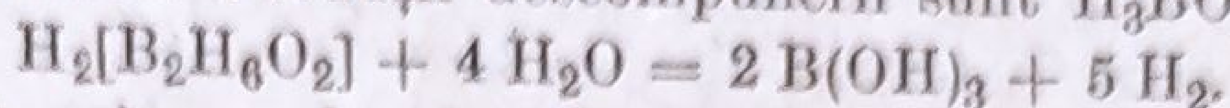


$$B_2H_6 + 2\,KOH = K_2[B_2H_6O_2] + H_2.$$

In mod analog se produce reacția dintre boranii în stare gazoasă și soluțiile bazelor tari. In soluții foarte concentrate, această reacție decurge cantitativ conform ecuației de mai sus.

Hipoborații de potasiu și de sodiu sunt mai stabili în stare solidă. In aer ei absorb umiditatea și se înmoaie, formând soluții care, din cauza hidrolizei, au o reacție puternic bazică. In prezența unui exces mare de bază, descompunerea hipoboraților în soluție merge

foarte încet, dar când adăogăm apă în soluție, reacția se accelerează mult. Ea decurge și mai repede, aproape instantaneu, dacă acidulăm soluția. Toate aceste particularități ne indică faptul că nu molecula de hipoborat este aceea care se descompune, ci acidul liber ce corespunde formulei. Produșii descompunerii sunt H_3BO_3 și hidrogenul :



$$H_2[B_2H_6O_2] + 4\,H_2O = 2\,B(OH)_3 + 5\,H_2.$$

Hipoborații sunt prin excelență reducători puternici. Astfel din sărurile de Ag, Hg, Bi, Sb și As, ei pun în libertate elementele, iar din sărurile nichelului borura neagră Ni_2B. Hipoborații sunt foarte interesanți din punct de vedere al comportării lor la încălzire : la 500° o parte din potasiul complexului $K_2[B_2H_6O_2]$ distilă sub formă de metal liber.

Acțiunea dintre soluțiile bazelor și boranii lichizi este foarte diferită de aceea care are loc cu hidrurile gazoase. La început ele se descompun fără să degaje hidrogen. Prin acidularea soluției începe descompunerea în H_3BO_3 și H_2, care merge totuși atât de încet, încât pentru terminarea reacției e nevoie de câteva zile. Probabil că în soluțiile bazice lichide ale acestor borani se formează sărurile unor acizi mult mai stabili decât în soluțiile compușilor gazoși.

28. Față de clor și de brom în stare liberă, hidrurile borului au aceeași comportare ca și silanii (și hidrocarburile). Ambii halogeni nu se combină cu hidrurile borului, ci înlocuesc hidrogenul din ele. In cazul unui exces de hidrură, reacția decurge conform ecuației :



$$B_2H_6 + Br_2 = B_2H_5Br + HBr,$$

astfel încât pot lua naștere produse de substituire a mai multor atomi de hidrogen prin halogen. La un exces de halogen are loc o substituire completă, ca de exemplu :



$$B_2H_6 + 6\,Cl_2 = 2\,BCl_3 + 6\,HCl.$$

Ca și în cazul hidrurilor de siliciu, boranii (în prezența sărurilor halogenate respective ale aluminiului), reacționând cu acizii halogenați, dau naștere la produse în care hidrogenul este înlocuit de către halogen, conform ecuației :



$$B_2H_6 + HJ = B_2H_5J + H_2.$$

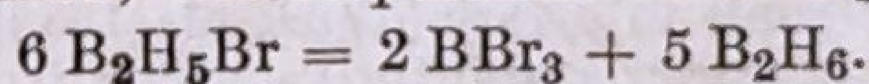
Produsul acestei reacții, B_2H_5J, este un lichid incolor, care se solidifică la −110°. Sub influența amalgamului de sodiu, el pune în libertate iodul, cu formare de B_4H_{10}, conform ecuației :



$$2\,B_2H_5J + 2\,Na = B_4H_{10} + 2\,NaJ$$

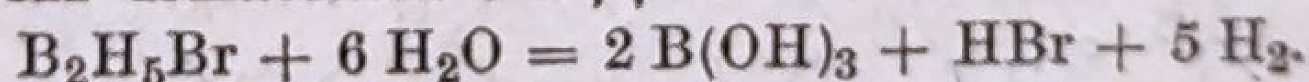
Această reacție este complet analoagă cu reacția dintre sodiul metalic și hidrocarburile halogenate.

Dintre derivații halogenați ai boranilor, cel mai bine studiat este B_2H_5Br, care în condiții obișnuite este un gaz incolor (temperatura de fierbere +10°, temperatura de solidificare −104°), foarte nestabil, descompunându-se în B_2H_6 și BBr_3 conform ecuației :



$$6\,B_2H_5Br = 2\,BBr_3 + 5\,B_2H_6.$$

La fel, însă mult mai repede, are loc descompunerea clorurii respective și a produșilor care conțin în moleculă mai mult de 1 atom de halogen. In raport cu apa, produsele de substituire cu halogenul se comportă la fel ca și boranii înșiși. Reacția care decurge ușor cu apa, are în acest caz următoarea înfățișare :



$$B_2H_5Br + 6\,H_2O = 2\,B(OH)_3 + HBr + 5\,H_2.$$

29. Prin scuturare cu amalgamul de K (sau Na), B_2H_6 formează un produs de adiție alb, cristalin $K_2B_2H_6$. Acesta este stabil în aer uscat, la 400° distilă (descompunându-se în parte), iar cu apa se descompune încet conform ecuației :



$$K_2B_2H_6 + 4\,H_2O = 2\,KBO_2 + 7\,H_2.$$

Trebue să remarcăm că în cazul reacției dintre borani și metalele alcaline, astfel de produse de adiție nu se formează.

30. Cu amoniacul, hidrurile borului dau naștere la produse de adiție albe, asemănătoare cu sărurile. Numărul moleculelor de NH_3 care se combină, se arată a fi în toate cazurile egal cu numărul atomilor de bor legat direct de hidrogen. Ruperea legăturilor dintre bor și hidrogen este partea cea mai importantă din prima etapă a procesului reacției, care în cazul B_2H_6 are următoarea înfățișare :



$$NH_3 + B_2H_6 + NH_3 = 2\,H_3BNH_3.$$

Mai departe, are loc probabil etapa a doua a reacției :



$$2\,H_3BNH_3 = NH_4[BH_3NH_2BH_3].$$

Prin înlocuirea amoniacului cu trimetilamina sau cu oxidul de carbon, procesul se oprește la prima etapă. Astfel se obține $H_3BN(CH_3)_3$ sau H_3BCO. In ambele combinații arătate se formează legătura dintre dătător și acceptor, atomul de bor jucând rolul de acceptor. S'a obținut de asemenea produsul de adiție dintre diboran și hidrogenul fosforat care se autoaprinde în aer și a cărui structură nu este încă bine stabilită, dar se presupune a fi $B_2H_6 \cdot 2\,PH_3$.

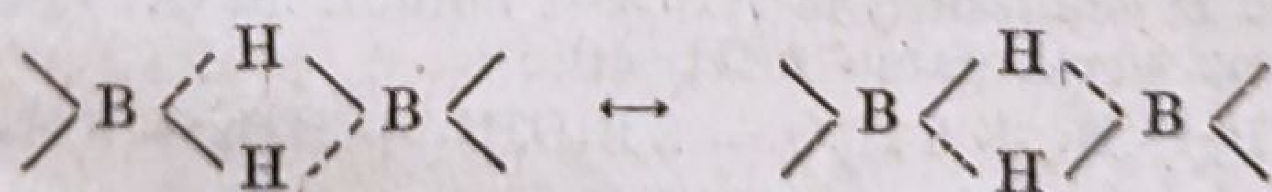
Stabilirea produselor de adiție cu amoniacul scade în genere în direcția indicată mai sus. Astfel $B_2H_6 \cdot 2\,NH_3$ se descompune chiar sub vacuum, numai la $+ 90^\circ$, în timp ce $B_{10}H_{10} \cdot 6\,NH_3$ pierde în întregime amoniacul chiar în condiții obișnuite.

Prin încălzirea combinației $B_4H_{10} \cdot 4\,NH_3$ într'un tub închis, se formează produsul foarte stabil al *tribortriaminei*, $B_3N_3H_6$. Acesta este o substanță lichidă incoloră (temperatura de topire $- 58^\circ$, temperatura de fierbere $+ 55^\circ$). In spațiu, formula acestui compus are forma unui exagon regulat cu atomii de B și N așezați consecutiv ($d_{BN} = 1{,}44$ Å, $d_{BH} = 1{,}20$ Å și $d_{NH} = 1{,}02$ Å). Deoarece acest compus se aseamănă cu benzenul, atât din punct de vedere al structurii sale, cât și din cel al unor proprietăți, poartă de multe ori denumirea de „benzen anorganic".

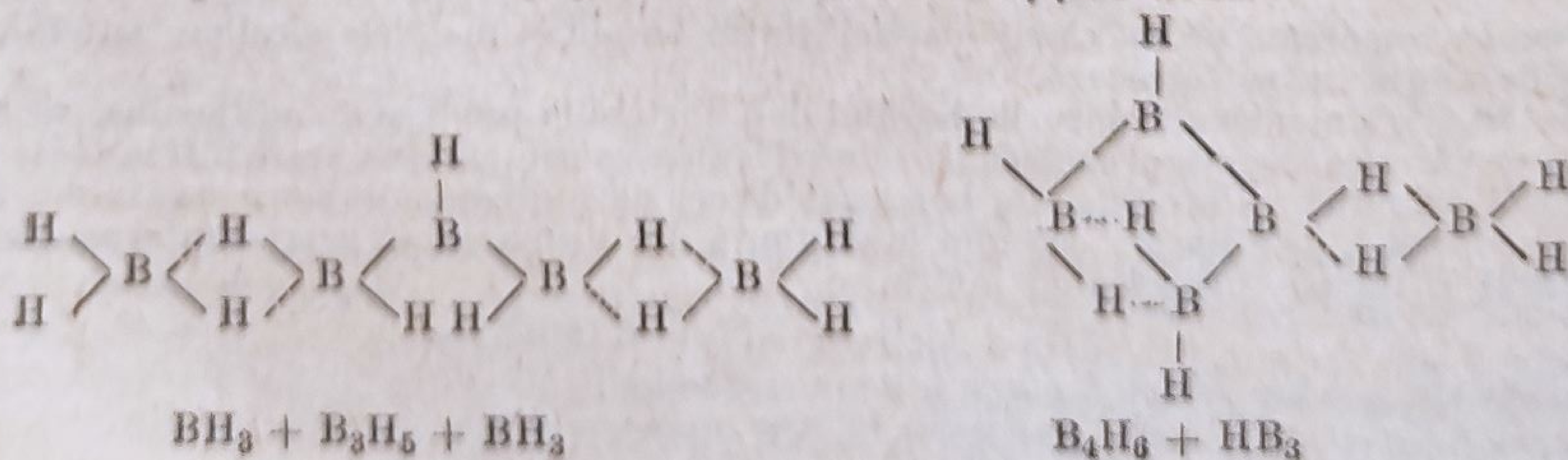
31. Prin acțiunea dintre B_2H_6 și compușii aluminiului, beriliului și litiului cu radicali alchilici, s'au obținut următoarele produse: $Al(BH_4)_3$, $Be(BH_4)_2$ și $LiBH_4$. Primul dintre ele este un lichid (temperatura de solidificare $- 65^\circ$, temperatura de fierbere $+ 45^\circ$), al doilea distilă la $+ 91^\circ$, este o substanță solidă, iar cel de al treilea este o sare tipică, în care Li^+ joacă rolul de cation, iar $[BH_4]^-$ cel de anion. Derivații aluminiului și beriliului reacționează puternic cu apa și oxigenul aerului, pe când $LiBH_4$ este rezistent în raport cu oxigenul aerului când acesta este anhidru. Prin încălzirea $LiBH_4$ la cca 275°, acesta se topește, descompunându-se. Prin acțiunea acidului clorhidric asupra acestui produs, se formează LiCl, H_2 și B_2H_6.

32. O *teorie a structurii* hidrurilor de bor care să nu dea naștere la contradicții, a fost pusă la punct nu de mult (Necrasov, anul 1940). La baza ei stă ipoteza amintită mai sus (23) a îmbinării structurilor cu valențe saturate prin intermediul legăturilor cu hidrogenul. Pornind dela borul trivalent, ale cărui cifre de coordinație pentru formarea compușilor complecși sunt 4 și 3, cât și dela faptul că în hidrurile borului există numai legături covalente simple și ale hidrogenului, teoria admite tipurile structurale ale boranilor și indică posibilitatea unor isomerii caracteristice pentru ele. In concordanță cu teoria, compoziția tuturor acestor hidruri volatile se poate exprima prin formula generală B_nH_{n+2x}, unde $n > 2$, iar $x = 1, 2, 3, 4, \ldots$ și prezintă un număr de structuri elementare cât se poate de simple care formează în ansamblul lor molecula respectivă a hidrurii de bor.

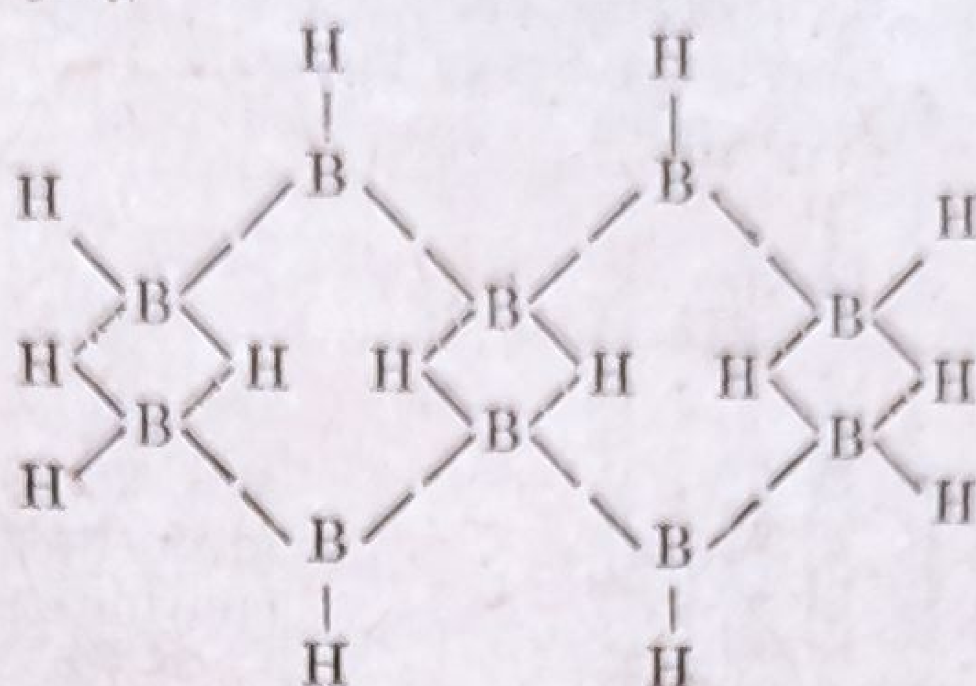
La formarea legăturilor de hidrogen, care sunt caracteristice pentru structura acestor borani, iau parte probabil electronii interiori (adică electronii la nivelul *K*) ai atomului de bor. Un rol important la asigurarea stabilității acestor legături îl joacă probabil fenomenul rezonanței (III, § 4, 4) dintre cele 2 structuri echivalente din punct de vedere energetic:



Rezultatele cercetărilor directe ale structurii în spațiu a hidrurilor borului este în completă concordanță cu formulele B_2H_6 și B_4H_{10} arătate mai sus. Structura B_5H_{11} și structura exemplului cercetat B_5H_9, ar trebui să fie înfățișate astfel:



Pentru B_6H_{10} teoria prevede posibilitatea existenței a 6 isomeri, de structură ciclică. Studiul experimental al acestui boran nu a fost făcut încă. In ceea ce privește $B_{10}H_{14}$, structura lui este biciclică ($B_5H_7 + B_5H_7$):



Desfășurarea simetrică în legături de hidrogen a celor 4 celule caracteristice pentru borani, a fost dovedită direct de rezultatele analizei spectrale.

33. Proprietățile *chimice* ale hidrurilor borului sunt influențate de împrejurarea că atomii de bor în aceste combinații nu sunt complet acoperiți (X, § 6, 53). In urma adiției la acești atomi a unor particule din mediul înconjurător, procesul elementar poate să decurgă în două sensuri : sau are loc ruperea legăturilor de hidrogen sau începe migrația protonilor (X, § 1, 55). Alegerea uneia dintre aceste direcții depinde de proprietățile particulelor ce se combină. Astfel, la reacția dintre hidrurile borului cu amoniacul are loc prima, iar la reacția cu HF, HBr, HCl și HJ are loc cea de a doua. Aceste presupuneri ne permit să sistematizăm dintr'un punct de vedere unitar și să explicăm tot materialul care este oferit de reacțiile chimice caracteristice ale acestor hidruri (Necrasov, 1940).

§ 2. **Aluminiul**. Analogul cel mai apropiat al borului — aluminiul — ocupă, din punct de vedere al răpândirii lui în natură, locul 4 (după O, H și Si), alcătuind 5,5 % din numărul total al atomilor scoarței pământești. Din punct de vedere al trecutului său geochimic aluminiul se află într'o legătură foarte strânsă cu oxigenul și siliciul. Masa principală a acestui element este inclusă în *silicoaluminați* (X, § 4). *Argila*, care este extrem de răspândită în natură, este un *produs de alterare* a rocelor, a cărei compoziție (de exemplu corespunzătoare mineralului *caolin*) este dată de formula $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2\,H_2O$. Dintre mineraurile de aluminiu, cea mai mare importanță o au : *corindonul* (Al_2O_3), *bauxita* ($Al_2O_3 \cdot x\,H_2O$) și criolitul ($AlF_3 \cdot 3\,NaF$). Aluminiul în stare liberă a fost obținut pentru prima oară de către Wöhler în anul 1827.

Aluminiul tehnic se obține prin electroliza unei soluții a oxidului său (Al_2O_3) în criolit topit. Acest proces are loc în cuptoare electrice speciale arătate în fig. 244. Oxigenul care se formează în urma electrolizei, se adună la anod, iar aluminiul topit se depune pe fundul cuptorului, de unde este scos la intervale regulate.

1. Cuptorul (fig. 244), este format dintr'o cutie de fier, ai cărei pereți și fund sunt prevăzute cu un strat izolator de materiale refractare, iar deasupra fundului se află un strat gros de cărbune presat C, obținut prin arderea unei mase puternic presate de praf de cărbune și de rășină și care joacă rolul de catod. Ca anod, servesc o serie de electrozi masivi de cărbune, A. Procesul decurge la o temperatură de cca 1000°, intensitatea curentului fiind de cca 20 000 amperi și tensiunea de 4—5 volți. Oxigenul care se elimină, se combină cu carbonul anozilor, dând naștere la CO și CO_2. Paralel cu aceasta se mai formează de pe urma fluorului cantități neînsemnate de CF_4. Din cauza arderii anozilor, aceștia trebue să fie coborîți încetul cu încetul mai jos și, după un timp, înlocuiți cu alții noi. Pereții laterali ai cuptorului (și o mare parte din suprafața lichidului), sunt acoperiți de o pojghiță solidă de electrolit, care împiedecă distrugerea lor de către gazele ce iau naștere la anod

şi care izolează materialul topit, astfel încât acesta nu se răceşte. In timpul procesului de lucru, în cuptor se adaogă la intervale de timp regulate Al_2O_3 (cât şi puţin criolit), iar metalul topit se scoate prin *B*. Deoarece curăţirea aluminiului de impurităţi este o operaţie foarte grea, este absolut necesar ca însăşi materiile prime să fie cât se poate de pure. Din această cauză, bauxita este supusă în prealabil unei prelucrări chimice pentru a se obţine astfel un Al_2O_3 curat. Topirea aluminiului este un proces care absoarbe multă energie: pentru fiecare tonă de metal este nevoie de cca 20000 kWh. Metalul ce se află în comerţ conţine 98...99% aluminiu. Pe lângă alte impurităţi (mai ales Si şi Fe) el mai conţine de obiceiu urme de galiu.

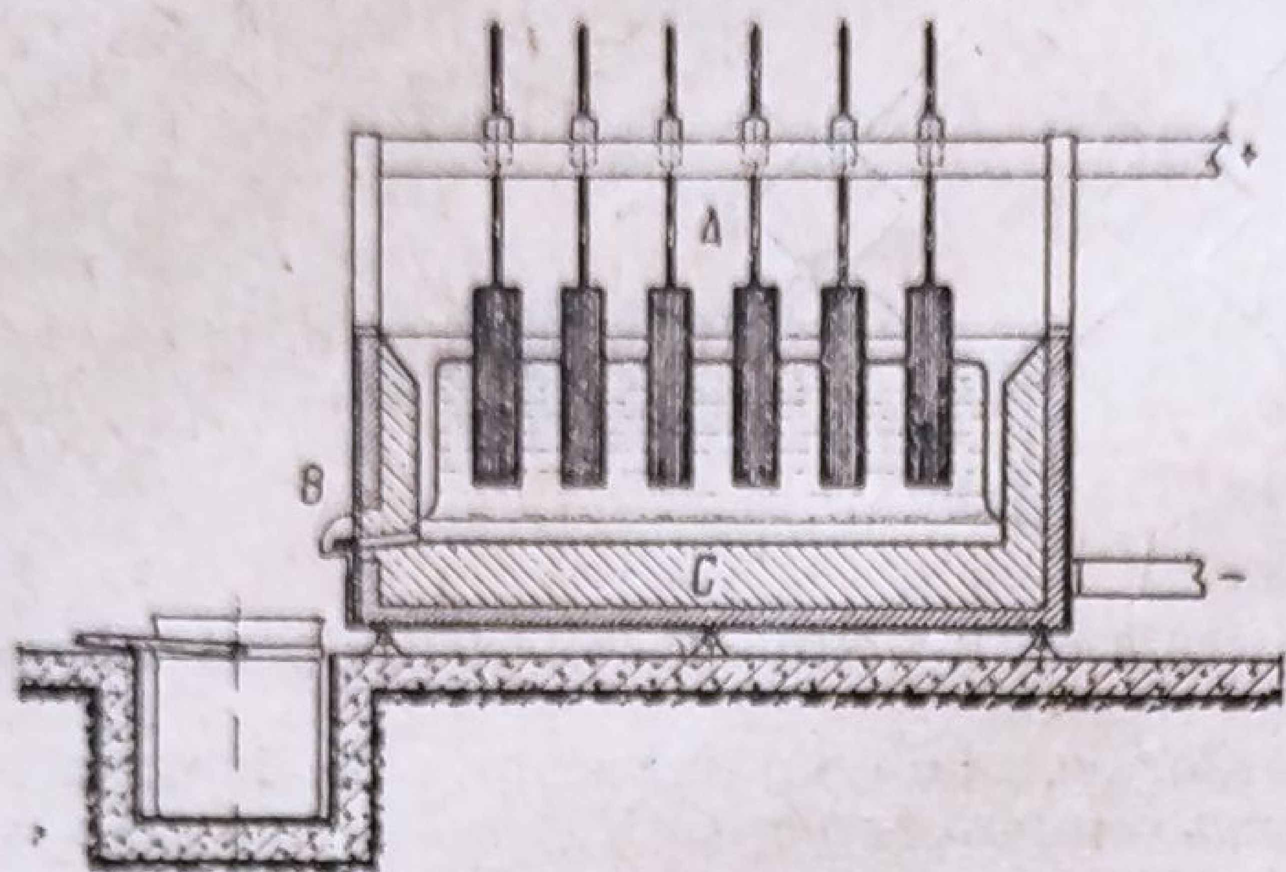


Fig. 244. — Schema cuptorului electric pentru topirea aluminiului.

2. Zăcămintele cele mai bogate în bauxită se găsesc în America de Sud (Brazilia), în Europa apuseană (Ungaria, Franţa, Jugoslavia) şi în Africa (Coasta de Aur), minereurile din Europa fiind de cea mai bună calitate. Cele mai bogate zăcăminte de bauxită din U.R.S.S., se găsesc în munţii Urali, în regiunea Leningradului şi în Siberia apuseană. Zăcăminte foarte bogate în mineralul alunit ($K_2SO_4 \cdot xAl_2(SO_4)_3 \cdot yAl_2O_3 \cdot zH_2O$), se găsesc în R.S.S. Azerbaidjan.

Zăcămintele de criolit sunt foarte rare. O importanţă mai mare din punct de vedere industrial, o au numai zăcămintele din Groenlanda apuseană, unde criolitul se află în cantităţi enorme. Zăcămintele din Groenlanda sunt exploatate de o firmă daneză, care deţine şi monopolul acestui minereu extrem de important pentru industria aluminiului. Pentru a face economii şi a nu importa acest produs, multe ţări obţin criolitul în mod artificial (de exemplu prin disolvarea $Al(OH)_3$ şi sodei în acid fluorhidric).

In stare liberă, aluminiul este un metal destul de dur cu greutatea specifică 2,7 şi cu o strălucire alb-argintie. Temperatura lui de topire este de 659°, iar aceea de fierbere 2500°.

Aluminiul se caracterizează printr'o mare maleabilitate cât şi conductibilitate electrică, care se cifrează la 0,6 din conductibilitatea cuprului. Fiind în acelaşi timp de 3,5 ori mai uşor decât acesta, aluminiul începe să înlocuiască din ce în ce mai mult cuprul în industria cablurilor electrice. Acest lucru este condiţionat mai ales de faptul că la o secţiune care asigură o conductibilitate electrică egală, greutatea cablurilor de aluminiu este aproximativ de 2 ori mai mică decât greutatea celor de cupru.

In afară de cablurile electrice, a căror fabricare absoarbe cantităţi de metal cât se poate de pur, aluminiul are o întrebuinţare practică foarte largă sub forma diferitelor *aliaje* cu Si, Cu, Zn, Mg, etc., care se caracterizează pe lângă faptul că sunt foarte uşoare, prin calităţi mecanice excepţionale. Important din acest punct de vedere este *duraluminiul* a cărui compoziţie aproximativă este: 94 % Al, 4 % Cu şi câte 0,5 %, Mg, Mn şi Si. Acest aliaj care nu este mai prejos decât oţelul în ceea ce priveşte rezistenţa, are cu fiecare an ce trece o întrebuinţare din ce în ce mai mare în industria avioanelor, automobilelor şi maşinilor. Duraluminiul este preţuit mai ales pentru faptul că obiectele fabricate din el nu sunt mai puţin rezistente decât obiectele din oţel, însă sunt de trei ori mai uşoare. In afară de industria avioanelor pentru care greuta-

tea minimă a materialului este de o extremă importanță, scăderea greutății construcțiilor mecanice este foarte importantă pentru o serie de diferite ramuri ale tehnicii. Ca să ne dăm seama de acest lucru nu trebue să amintim decât că a treia parte din greutatea unui vagon de marfă încărcat constitue greutatea fierului și oțelului în care este confecționat vagonul însăși, iar în ceea ce privește vagoanele de persoane, greutatea lor proprie atinge 95 % din greutatea totală. Desigur, chiar o înlocuire parțială atât a fierului cât și a oțelului cu duraluminiu ar avea un efect imens din punct de vedere tehnico-economic. In legătură cu aceasta și din cauză că în natură se găsesc rezerve nesecabile de aluminiu, înțelegem dece pe drept cuvânt acest metal poartă denumirea de „ metal al viitorului ". Posibilitatea unei înlocuiri largi a metalului de bază al tehnicii moderne — fierul — este limitată de faptul că deocamdată aluminiul este destul de scump.

3. Pe lângă duraluminiu, se mai întrebuințează în tehnică și o serie de alte aliaje pe bază de Al. Dintre acestea trebue amintit *siluminul* (10...14% Si, 0,1% Na), care se întrebuințează mai ales pentru fabricarea multor piese de mașini.

4. Aluminiul este întrebuințat în largă măsură la „*aluminare*", pentru saturarea suprafețelor obiectelor de fier, oțel sau fontă, cu un strat subțire de metal, pentru a le face rezistente la foc și la coroziune. Saturarea aceasta a suprafețelor se face prin încălzirea obiectelor la o temperatură de 1000° într'un amestec format din praf de aluminiu (49%), oxid de aluminiu (49%) și clorură de amoniu (2%). Obiectele astfel obținute se pot încălzi până la 1000°, fără să existe vreun pericol de oxidare.

5. In ultimul timp aluminiul începe să înlocuiască câteodată argintul în industria oglinzilor. Aluminarea sticlei în acest scop se face prin pulverizarea sub vacuum cu aluminiu metalic pe suprafața sticlei. Stratul de aluminiu de pe oglindă se înnegrește mai încet decât cel de argint și reflectă mai bine decât acesta razele ultraviolete.

6. O întrebuințare interesantă a aluminiului se bazează pe faptul că grație lui putem redresa curentul electric alternativ. Redresorul este format din electrozi cu aluminiu și de plumb (sau de fier), introduși într'o soluție de borax. Un astfel de sistem lasă să treacă prin el curentul electric numai într'o singură direcție — aluminiul servind aici drept catod — și rezistă la o tensiune până la 40 volți. Atunci când este necesară rectificarea unui curent de tensiune înaltă, sistemul întrebuințat este format dintr'un șir de redresori de aluminiu, legați în serie.

7. Producția mondială în aluminiu a atins în anul 1885 numai 13 tone, în 1900, 7000 tone, în 1935, 260 000 tone, în 1938, 580 000 tone, iar în 1941, 1 200 000 tone.

In aer, aluminiul se acoperă imediat cu un strat foarte subțire, dar foarte compact, de oxid, care ferește metalul de o oxidare mai înaintată. Din această cauză, suprafața obiectelor confecționate din acest metal nu strălucește, ci este mată. Prin încălzirea puternică a aluminiului pulverizat, acesta se aprinde și arde energic în aer. In acelaș fel decurge și reacția dintre el și sulf. Cu clorul și cu bromul, el intră în reacție chiar la temperatura obișnuită, iar cu iodul numai prin încălzire. La temperaturi foarte înalte, aluminiul se combină cu azotul și carbonul. Dimpotrivă, cu hidrogenul el nu reacționează.

In raport cu apa, aluminiul este în mod practic complet stabil. In acid azotic nu se disolvă la rece, iar prin încălzire reacția începe să meargă încet, decurgând apoi foarte energic. Acidul sulfuric nu are asupra aluminiului decât o acțiune foarte înceată. Acest metal în stare foarte pură este rezistent față de acidul clorhidric, în timp ce aluminiul tehnic se disolvă treptat în el (fig. 245). Aluminiul se disolvă ușor în baze puternice (NaOH, KOH). Destul de energic acționează asupra lui și soluția de NH_4OH. In seria lui Volta, aluminiul este

situat între Mg și Zn. In toate combinațiile lui bine studiate, aluminiul este *trivalent*.

8. Pasivitatea Al față de HNO_3 la rece este condiționată de structura compactă a stratului de oxid protector, foarte stabil în prezența unui oxidant. Prin încălzire, în acest strat se formează câteva fisuri, iar stratul nou de oxid ce se formează sub influența acidului azotic fierbinte, este cu mult mai poros și nu apără metalul mai departe de acțiunea distrugătoare a acidului. In genere, pasivitatea Al în raport cu HNO_3 (și chiar și față de CH_3COOH), este cu atât mai mare cu cât temperatura este mai joasă și cu cât concentrația acidului este mai mare.

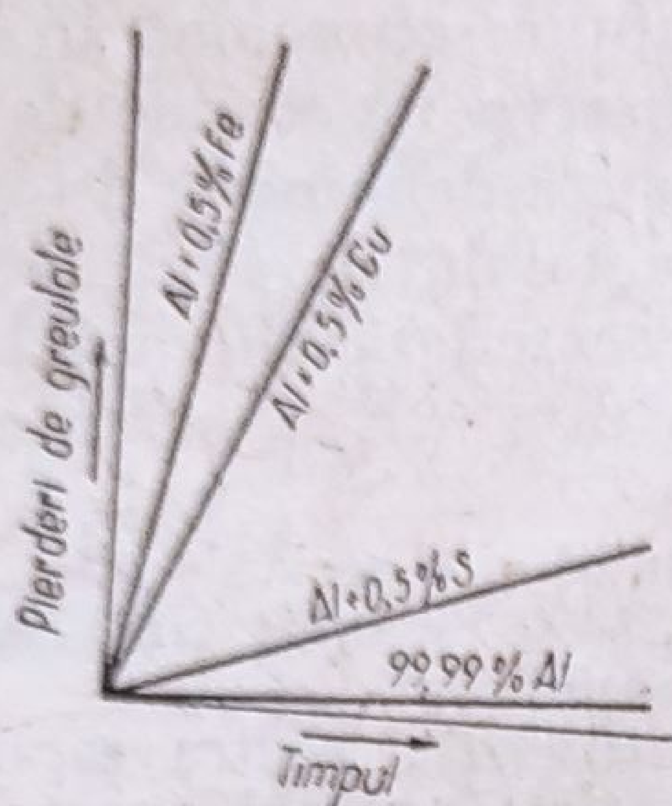
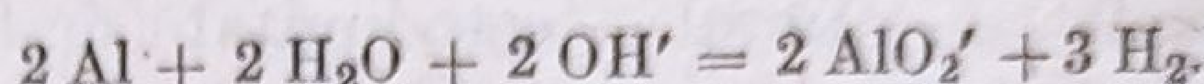


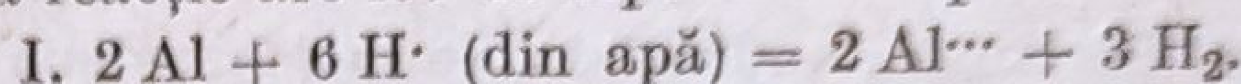
Fig. 245. Influența impurităților asupra vitezei de disolvare a aluminiului în acid clorhidric

9. Reacția disolvării Al în baze are următoarea ecuație:



$$2\,Al + 2\,H_2O + 2\,OH' = 2\,AlO_2' + 3\,H_2.$$

Această reacție are loc de fapt în 2 etape:



$$\text{I. } 2\,Al + 6\,H^{\cdot}\ (\text{din apă}) = 2\,Al^{\cdots} + 3\,H_2.$$



$$\text{II. } 2\,Al^{\cdots} + 8\,OH' = 2\,AlO_2' + 4\,H_2O.$$

Echilibrul primei recții este deplasat tot timpul spre dreapta, sub influența reacției a doua. In mod analog decurge procesul de disolvare în baze a unor metale ca de exemplu Sn și Zn.

Combinarea aluminiului cu *oxigenul* este o reacție foarte exotermică (399 kcal/mol. - g de Al_2O_3) care se desvoltă cu mult mai multă căldură decât în cazul altor multor metale. Din această cauză, prin încălzirea până la incandescență a unui amestec de un oxid metalic oarecare cu praf de aluminiu metalic, se produce o reacție energică și astfel obținem metalul liber din oxidul respectiv. Această metodă de reducere cu ajutorul aluminiului (denumită *aluminotermie*) se întrebuințează deseori pentru obținerea unor elemente în stare liberă (Cr, Mn, V, etc.).

Oxidul de aluminiu este o masă albă, insolubilă în apă, care se topește la 2050⁰. Al_2O_3 natural (*corindonul*), ca și oxidul obținut pe cale artificială și apoi calcinat, se caracterizează prin duritatea lui excesivă și prin insolubilitatea lui în acizi. El poate fi transformat prin topirea lui cu baze sau cu $K_2S_2O_7$ astfel încât să devină solubil.

10. Oxidul de aluminiu curat (densitate 3,85, temperatură de fierbere 2980°), este întrebuințat în dentistică. Astfel cimentul dentar se obține (după Orlov), dintr'un amestec pregătit cu mare atenție din: 28,4% Al_2O_3, 20,9% SiO_2, 19,7% Na_2SiF_6, 19,0% $CaSiF_6$, 3,9% $CaCO_3$, 4,1% H_3PO_4, 4,0% H_3AsO_4, topit la 700...800° și apoi pulverizat. Pentru a aplica un astfel de ciment, ne servim de o soluție concentrată, în apă, de $Al(H_2PO_4)_3$.

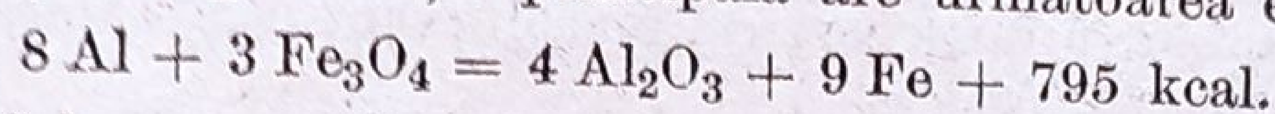
11. *Corindonul natural*, care conține de obicei urme de oxid de fier, este întrebuințat, din cauza durității lui mari, pentru confecționarea pietrelor de șlefuit ș. a. Fărâmițat el servește la confecționarea hârtiei șmirghel și ca praf pentru curățirea suprafețelor metalice. In acest scop ne servim deseori de oxidul de aluminiu artificial, obținut prin topirea bauxitei în cuptorul electric.

Cristale transparente de corindon, colorate diferit din cauza unor impurități, se găsesc în comerț sub formă de pietre prețioase: *rubinul* roșu (din cauza urmelor de compuși ai cromului), *safirul* albastru (din urme de Ti și Fe), etc. Nu de mult cele mai bune rubine erau mai scumpe decât diamantele. Actualmente, pietrele prețioase pe bază de oxid de aluminiu (rubine, safire și altele), se obțin printr'o metodă artificială, prin topirea și crista-

lizarea Al_2O_3 în prezența ingredientelor corespunzătoare. Pietrele artificiale obținute printr'o astfel de metodă artificială sunt din punct de vedere calitativ chiar mai bune decât cele naturale.

12. Prepararea în laborator a elementelor în stare liberă prin metoda *aluminotermică* (Becketov, 1859), se face de obicei într'un creuzet de șamot, așezat pe un strat de nisip (fig. 246). In interiorul creusetului se introduce un amestec de pulbere de aluminiu metalic și de oxid corespunzător *A* și deasupra acestuia — *C* — un amestec de $Al + Na_2O_2$ care se aprinde cu ajutorul unei panglici de magneziu metalic introdusă în acest amestec. Deasupra totul se amestecă — *B* cu pulbere de CaF_2, care în timpul reacției se topește și formează un strat ce izolează amestecul care intră în reacție cu mediul exterior.

13. In tehnică ne servim de metoda aluminotermiei pentru *sudarea* diferitelor părți metalice, ca de exemplu capetele șinelor de tramvai. Amestecul (*termit*) care se întrebuințează pentru o astfel de sudură, este alcătuit de obicei din pulbere fină de aluminiu și oxid de fier (Fe_3O_4). Acest amestec se aprinde cu ajutorul unei substanțe compuse din Al și BaO_2. Reacția principală are următoarea ecuație:



$$8\,Al + 3\,Fe_3O_4 = 4\,Al_2O_3 + 9\,Fe + 795 \text{ kcal.}$$

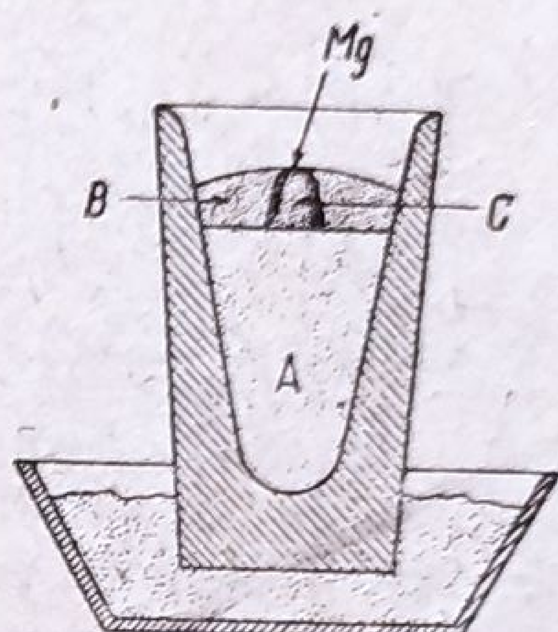
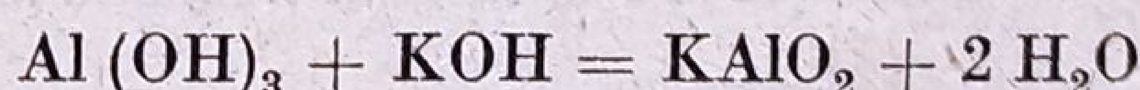


Fig. 246. — Schema metodei aluminotermice.

Schema unei instalații pentru sudură cu termit este arătată în fig. 247. Termitul *A* și capetele șinelor ce trebue sudate *B*, sunt introduse în forme de fier, căptușite pe dinăuntru cu un strat de argilă arsă. O astfel de formă este de obicei demontabilă și conține o căptușeală interioară suplementară dintr'un amestec de argilă refractară și nisip, prevăzută cu niște canale pentru ieșirea aerului *C*. După terminarea reacției se obține în forma superioară fierul, care, încălzit și topit, este introdus în forma de jos printr'un orificiu prevăzut cu un dop care se scoate ușor *D*. Umplând forma din partea inferioară, fierul sudează prin ambele fragmente de șină. Locul sudurii este după aceea bine ștemuit. In afară de întrebuințarea din sudură, termitul mai are o mare însemnătate pentru tehnica de război, deoarece intră ca element principal în compoziția majorității bombelor incendiare.

Din cauza insolubilității Al_2O_3 în apă *hidroxidu* său $[Al(OH)_3]$ se poate obține numai prin metoda indirectă (pornind dela sărurile lui). Acesta se prezintă sub formă de precipitat gelatinos de culoare albă, care în mod practic este insolubil în apă, însă ușor solubil în acizi și în baze puternice (KOH, NaOH). Hidroxidul de aluminiu are deci un caracter *amfoter*. Cu toate acestea atât proprietățile lui bazice cât și cele acide sunt destul de slab manifestate. Din această cauză hidroxidul de aluminiu este insolubil într'un exces de NH_4OH.

La reacția dintre $Al(OH)_3$ cu bazele se formează *aluminații* respectivi conform ecuației:



$$Al(OH)_3 + KOH = KAlO_2 + 2\,H_2O$$

Aluminații de K, Na și ai celorlalte metale monovalente mai active se disolvă mai ușor în apă, însă din cauza hidrolizei puternice soluțiile lor sunt stabile numai în prezența unui exces suficient de alcali. Aluminații unor baze mai slabe hidrolizează în soluții în mod practic în întregime și de aceea se pot obține numai prin metode uscate (prin topirea Al_2O_3 cu oxizii metalelor respective). Majoritatea unor astfel de aluminați sunt practic insolubili în apă.

14. Precipitarea hidroxidului de aluminiu în soluție acidă în timpul procesului de neutralizare, se produce la un pH = 4,1. Caracterul precipitatului format depinde mult de condițiile în care acesta ia naștere. Produsul de precipitare din soluțiile acide cu aju-

torul amoniacului la rece este amorf și conține multă apă. Precipitat prin încălzire (sau printr'o păstrare mai îndelungată în lichid), el are o compoziție aproximativă $AlO(OH)$ și cu ajutorul razelor Röntgen se observă că are o structură cristalină la fel ca și bauxita. O structură microcristalină o au și precipitatele de compoziție $Al(OH)_3$, obținute din soluțiile alcaline (de exemplu prin saturarea lor cu CO_2). Atunci când iau naștere foarte încet în soluții alcaline, cristale de $Al(OH)_3$, ele devin câteodată atât de mari încât se pot deosebi cu ajutorul microscopului.

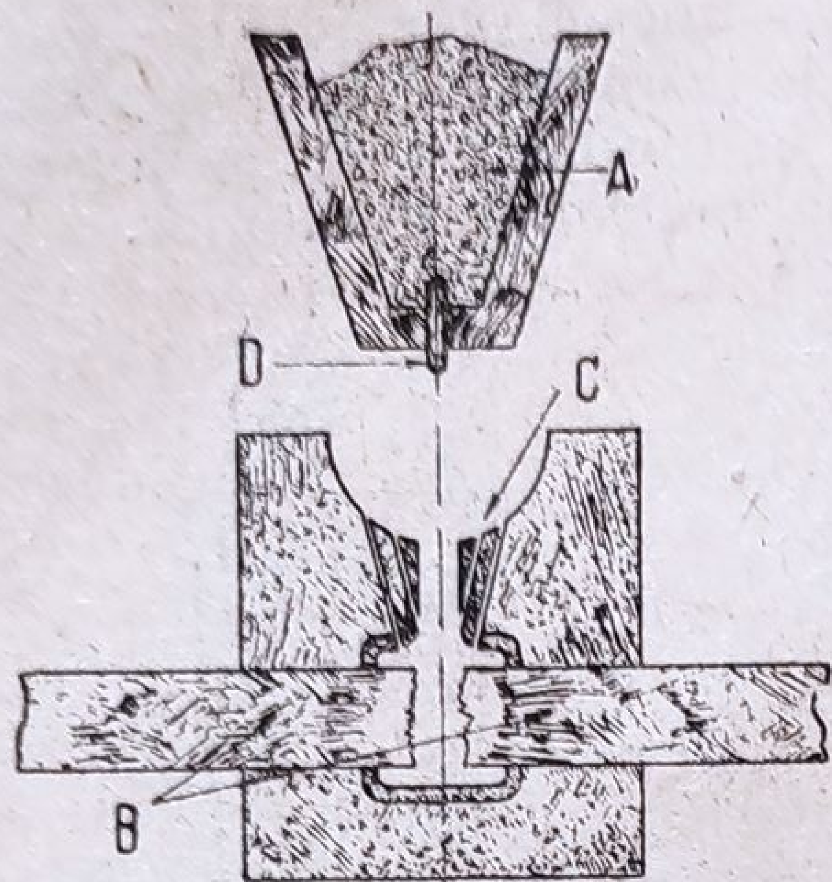


Fig. 247. — Schema sudurii cu termit.

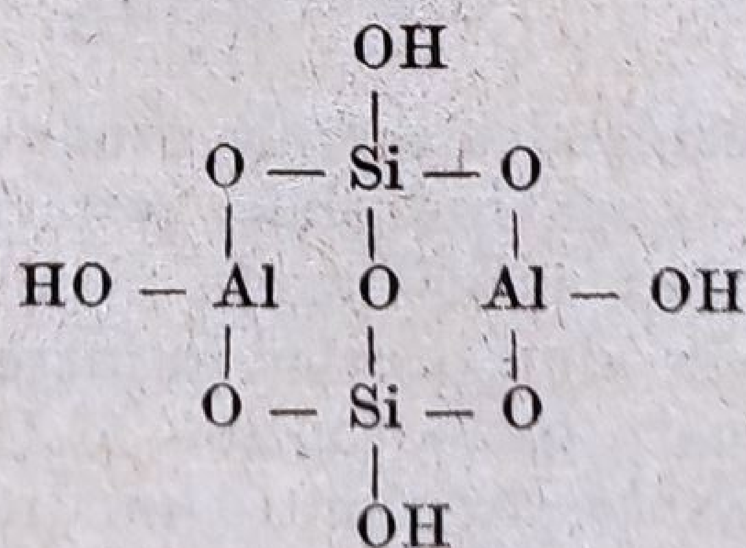
15. Constanta disocierii acide a hidroxidului de aluminiu (ca acid monobazic), este de numai $6 \cdot 10^{-12}$. Soluțiile în apă ale aluminaților conțin probabil ionii de $[Al(OH)_4]'$, $[Al(OH)_5]''$ și $[Al(OH)_6]'''$. După acelaș tip sunt alcătuiți probabil și unii aluminați obținuți prin topirea părților componente, totuși și în acest caz se obțin mai ales sărurile deshidratate derivate ale hidroxidului $HAlO_2$. Printre ele se numără mulți aluminați din natură care aparțin de clasa mineralelor *spinel*, printre care cel mai frecvent este *spinelul obișnuit* $Mg(AlO_2)_2$.

16. Mult mai des decât aluminații simpli sunt răspândiți în natură diferiții *aluminosilicați*, care constitue masa principală a întregii scoarțe pământești solide. Pe vremea când pământul s'a solidificat, reacția formării aluminosilicaților era foarte endotermică; din cauza aceasta, distrugerea lor în condițiile noastre actuale constitue un proces exotermic. Așa, de exemplu, alterarea granitului este întovărășită de o degajare de 120 kcal pentru fiecare kg de mineral.

Sensul principal din punct de vedere chimic al procesului de alterare a rocelor, este condiționat de formarea acizilor silicic și aluminosilicic cu ajutorul acidului carbonic. Caracterul celor două produse principale ale acestui proces — SiO_2 și caolinul — este foarte diferit. In timp ce SiO_2 reprezintă cele mai simple combinații ale siliciului, *caolinul*, din cauza compoziției sale complexe ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$), trebue considerat mai mult ca un produs intermediar. Totuși, masa lui principală constitue practic un produs finit al descompunerii aluminosilicaților. Acest lucru este dovedit de stabilitatea estrem de mare a caolinului față de apă, aer, bioxid de carbon și rezistența lui la încălzire. Astfel caolinul pierde apa de constituție abia la o temperatură de peste 400°.

Totuși o mică parte din caolinul natural este supusă unei distrugeri în continuare (fenomen care este întovărășit și el de degajare de căldură). Acest proces este condiționat însă și de acțiunea unor substanțe animale și deci poate fi considerat ca un proces *biochimic*. In urma unui astfel de proces, siliciul din caolin trece în $SiO_2 \cdot xH_2O$, iar aluminiul în hidroxid sau fosfat.

17. Din punct de vedere chimic caolinul trebue considerat ca un acid aluminosilicic liber ($H_4Al_2Si_2O_9$). Faptul că acest acid este extrem de stabil, ne face să presupunem că atomii lui sunt legați prin legături foarte trainice. După Vernadschi, gruparea atomică care se observă la aluminosilicați și care se menține fără a suferi vreo schimbare și în caolin, are o structură *ciclică*. Dacă lucrurile stau așa, caolinul trebue să aibă următoarea formulă structurală:



In favoarea acestei formule pledează greutatea cu care caolinul își pierde apa de constituție, cât și faptul că prin caracterul său general el stă mai aproape de oxizii hidratați ai aluminiului (bauxita și altele), decât de hidrații de silice. Totuși, având în vedere că greu-

tatea moleculară a caolinului este necunoscută, orice formulă structurală presupusă pentru acest compus nu trebue considerată ca definitivă.

18. Caolinul curat este o masă pământoasă de coloare albă și foarte netedă. Un astfel de produs nu conține de obicei impurități mai mult de 6% nisip cuarțos și 2% alcali. Cel mai bun caolin se găsește în U.R.S.S. în zăcămintele din regiunea Gluhov (Ucraina). *Argilele* obișnuite sunt un amestec mecanic din caolin cu nisip cuarțos, calcaruri oxizi de fier, etc. cât și fragmente de roce care nu au avut încă timpul de a fi complet măc- nate (feldspaturi, mica, etc.). Argilele cu un conținut mai bogat de nisip poartă denu- mirea de *argile nisipoase*, iar cele cu un conținut mai bogat în $CaCO_3$ și $MgCO_3$ poartă denumirea de *argile calcaroase*. Coloarea unor astfel de argile este foarte diferită. De cele mai multe ori întâlnim argile de coloare brun-roșcat (coloarea oxizilor de fier), sau cenușiu datorită urmelor unor substanțe organice. Unele sorturi de argilă colorate puternic de oxizii de Fe și Mn se întrebuințează drept colori minerale, sub diferite denumiri (ocru, pământ de Siena, etc.). Argilele obișnuite sunt o componentă constantă a globului pământesc și formează deseori masive cu întinderi imense.

19. Particulele de caolin sunt foarte mici, având o structură în foi sau straturi, din care cauză ele pot fi foarte apropiate unele de altele. Acest fapt condiționează una din proprietățile cele mai importante ale argilei, *impermeabilitatea*. De această proprietate se leagă o altă proprietate foarte importantă a argilei — *plasticitatea*, adică proprietatea de a lua ușor diferite forme sub influența acțiunii mecanice și de a păstra aceste forme. O mare importanță pentru plasticitatea argilei o constitue împrejurarea că suprafața particulelor de caolin este adsorbtivă. Datorită acestui fapt, atunci când diferitele părți ale agregatului sunt amestecate cu apă, ele se înconjoară cu un strat de apă bine adsorbit pe suprafața lor, ceea ce ușurează alunecarea acestor agregate unele pe lângă altele. Pe marea putere de adsorbție a unor anumite feluri de argilă, se bazează întrebuințarea lor tehnică pentru decolorarea diferitelor uleiuri. Unele argile au proprietăți catalitice foarte puternice.

20. Venind în atingere cu apa, particulele de caolin se încarcă negativ. Adăogarea unor cantități *neînsemnate* de baze provoacă o mărire puternică a sarcinii electrice din cauza adsorbției suplementare de ioni OH'. Din cauza respingerii reciproce a particulelor din interiorul agregatului, acesta se descompune în particule separate, fiecare din ele înconjurându-se cu un strat propriu de apă. Deoarece acest proces este întovărășit de o legare suplementară de apă, argila în prezența unor cantități mici de alcali „se usucă" simțitor. Cum pe de altă parte particulele ei se resping reciproc foarte intens, o astfel de argilă își pierde plasticitatea și poate fi turnată în forme, ceea ce în unele cazuri este de o mare importanță pentru industria ceramicei. Plasticitatea relativ mică a multor argile naturale (ca de exemplu caolinul), este condiționată de prezența în aceste argile a unor urme mici de alcali. In astfel de cazuri plasticitatea poate fi câteodată mărită simțitor prin adăogarea unor cantități mici dintr'un acid slab oarecare, ceea ce neutralizează excesul de alcali. O adăogare de argilă unor cantități relativ mari de alcali, produce dimpotrivă descărcarea electrică a particulelor și agregatelor caolinului și lipirea lor pe grupe de agregați din ce în ce mai mari. Deoarece formarea învelișului apos al agregatelor mari necesită o cantitate de apă cu mult mai mică decât în cazul unor agregate mici (și cu atât mai mult a unor particule izolate), argila devine mai inconsistentă. Adăogarea unor cantități suficiente de alcali ne permite, prin urmare, atunci când frământăm argila, să ne dispensăm de cantități mari de apă, ceea ce câteodată prezintă o mare importanță.

21. Argila este materia primă principală pentru industria *ceramicei*. Denumirea obișnuită de ceramică cuprinde industria cărămizilor, a diferitelor materiale refractare (șamotă ș. a.), a materialelor rezistente la acizi (klinker ș. a.) și a unor obiecte din argilă ca vase de argilă (industria olăritului), olane, etc., ceramica de bună calitate — industria porțelanurilor, a faianței cât și a obiectelor din aceste materiale. Din punct de vedere tehnologic, diferitele argile se împart în argile „grase" și „slabe". Primele conțin relativ mult caolin și puține impurități. Ele sunt de obicei foarte plastice și foarte rezistente la foc. Celelalte dimpotrivă, conțin mulți ingredienți. Ca regulă, ele sunt cu mult mai puțin plastice și se topesc cu mult mai ușor.

Caolinul curat se topește la 1770°. Argilele ce se topesc la o temperatură sub 1650°, nu sunt considerate ca refractare. Coacerea argilei începe la o temperatură cu mult mai mică decât aceea de topire. Astfel caolinul curat se coace la o temperatură sub 1400°, în timp ce argila care conține impurități se coace la temperaturi cu mult mai

joase. In urma coacerii complete a aluatului de argilă, se obţine o piatră artificială foarte rezistentă, chimic, aşa numitul *klinker*.

Şamota despre care am vorbit mai sus, este materialul refractar cel mai uzual. Cărămida de şamotă serveşte la căptuşirea cuptoarelor industriale, a cazanelor cu aburi, etc. In compoziţia şamotei intră următoarele elemente: 65% SiO_2, 30% Al_2O_3, 2% CaO, 1,5% MgO şi 1,5% Fe_2O_3. Temperatura când şamota începe să se înmoaie este de cca 1350°.

22. Procedeele din industria ceramicei se împart de obicei în următoarele operaţii: 1. curăţirea argilei (nu întotdeauna); 2. prepararea amestecului de argilă cu nisip, feldspat etc. şi amestecarea cu apă; 3. modelarea masei astfel obţinute; 4. uscarea obiectului format; 5. coacerea lui şi 6. emailarea obiectului (nu întotdeauna). Curăţirea argilei de impurităţi se face numai atunci când materia primă trebue să fie foarte curată (de exemplu în industria porţelanului). Acest proces constă în separarea argilei brute, printr'o bună bălăcire cu apă, în care timp particulele mai grele de nisip etc., cad repede la fund, iar emulsia de caolin este trecută în decantoare mari, unde se depune caolinul. Compoziţia amestecului iniţial diferă mult în legătură cu felul obiectelor de fabricat. Astfel masa pentru cără-

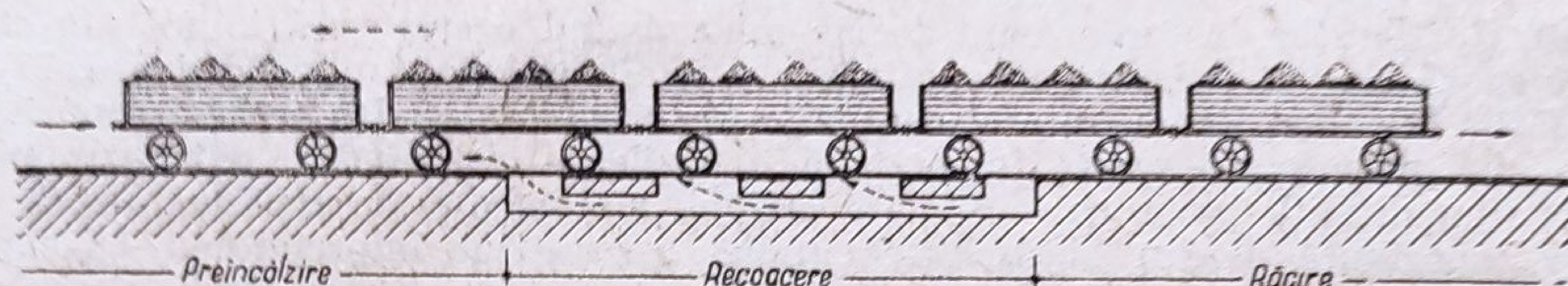


Fig. 248. — Schema cuptorului în formă de tunel.

mizi se compune obişnuit dintr'un amestec de argilă slabă şi necurăţită, cu mult nisip cuarţos, iar masa de porţelan dintr'un amestec de caolin, cuarţ şi feldspat (intr o proporţ e aproximativă de 2 : 1 : 1); cea de faianţă se compune din aceleaşi materiale, însă intr o altă proporţie (aproximativ 2 : 2 : 1), etc. Obiectelor li se dau forme fie în mod mecanic, fie manual, pe mesele de olărie. Uscarea obiectelor, după ce li s'a dat o formă, se face sau în aer sau în cuptoare speciale. Temperatura coacerii depinde de felul obiectelor şi variază între 800...1400°. După ardere se obţine un obiect solid, însă poros, care în unele cazuri se smălţueste. In compoziţia smalţului intră diferite substanţe: caolinul, feldşpatul, cuarţul, acidul boric, oxizii diferitelor metale (mai ales Pb şi Sn), etc. După ce obiectul copt a fost acoperit cu un strat de smalţ, el este supus din nou unei coaceri suplementare la 1000°...1400°. La această temperatură smalţul se topeşte formând o masă sticloasă, care umple porii obiectului numai la suprafaţă (vasul de argilă obişnuit) sau pătrunde şi în adâncime (la porţelanuri).

Coacerea obiectelor de ceramică se produce în modul cel mai economic în aşa denumitele cuptoare în formă de tunel (fig. 248). Un astfel de cuptor este format dintr'un canal îngust şi lung (50...150 m), unde dispozitivul de încălzire se află în partea de mijloc. Dealungul acestui cuptor este montată o cale ferată pe care înaintează încet o serie de vagonete încărcate cu obiecte ce trebue supuse coacerii (în fig. 248 dela stânga la dreapta). Aerul necesar pentru întreţinerea arderii combustibilului din partea de mijloc a cuptorului se mişcă în sens opus celui al vagonetelor (pe fig. 248 dela dreapta spre stânga), răcind obiectele care au fost deja coapte şi încălzind pe acelea care nu au intrat încă în zona de coacere. Din această cauză se obţine un randament caloric foarte mare. Pe lângă faptul că în astfel de cuptoare cu tunel se face o mare economie de combustibil, aceste cuptoare se mai caracterizează printr'o productivitate foarte mare, fiindcă procesul de coacere este aici continuu.

Industria ceramicei este una dintre cele mai vechi industrii cunoscute. Confecţionarea cărămizilor s'a făcut în Egipt încă din anul 6000 înaintea erei noastre. In această ţară industria olăritului a atins o desvoltare mare în antichitate (fig. 249).

23. Prin topirea caolinului cu sodă şi cu sulf (sau cu Na_2SO_4 şi cărbune), se obţine o vopsea minerală de o importanţă tehnică foarte mare *ultramarinul*. De condiţiile procesului de obţinere depinde coloarea acestei vopsele. Cea mai mare importanţă practică o are *ultramarinul de coloare albastră*, care serveşte pentru prepararea vopselelor de ulei, pentru albirea hârtiei, etc. Din cauză că acesta completează bine nuanţele galbene, ultramarinul obişnuit (albastru de rufe) se întrebuinţează pentru albirea rufelor, a inului, a

amidonului, etc. Compoziţia lui aproximativă este $Na_4Al_3Si_3S_2O_{12}$. Coloarea este condiţionată după toate probabilităţile, de sulful liber sau de o oarecare combinaţie a acestui element, care se găseşte în stare coloidală în amestec. Ultramarinul este foarte stabil faţă de aer, apă şi săpun, 'n timp ce acizii, chiar cei slabi, îl descompun formând astfel hidrogenul sulfurat şi acidul silicic.



Fig. 249. — Industria olăritului în Egiptul antic (3000 ani în. e. n.).

Cu acizii $Al(OH)_3$ formează uşor *săruri*, ce conţin în soluţie ionii incolori de $Al^{\cdots}$. Derivaţii majorităţii acizilor puternici sunt uşor solubili în apă, însă hidrolizează destul de puternic şi de aceea soluţiile lor au o reacţie acidă (la turnesol). Intr'un grad şi mai mare hidrolizează sărurile solubile de $Al^{\cdots}$ cu acizii slabi. Multe dintre acestea (de exemplu Al_2S_3) hidrolizează complet în soluţii.

Dintre toate *halogenurile* aluminiului, AlF_3 se deosebeşte mult din cauza proprietăţilor sale, de ceilalţi analogi ai săi. Obţinut prin metoda uscată (de exemplu prin încălzirea puternică a oxidului de aluminiu în vapori de acid fluorhidric), fluorura de aluminiu se prezintă sub formă de pulbere cristalină, care se topeşte abia la 1040°. In apă ea este practic insolubilă.

Compuşii aluminiului cu clorul, bromul şi iodul sunt incolori şi, spre deosebire de AlF_3, ei se topesc la o temperatură mai joasă. Ele sunt substanţe foarte active şi se disolvă uşor nu numai în apă, ci şi în mulţi solvenţi organici. Reacţia dintre aceste halogenuri anhidre cu apa este foarte exotermică. In soluţii, toate hidrolizează puternic. Fiind destul de volatile chiar în condiţii obişnuite, $AlCl_3$, $AlBr_3$ şi AlJ_3 fumegă în aer umed din cauza hidrolizei.

Cu sărurile halogenate ale metalelor monovalente, halogenurile aluminiului formează uşor compuşi complecşi, mai ales de tipul $M_3[AlHal_6]$ (în care Hal = F sau Cl) şi $M[AlHal_4]$ (în care Hal = Br sau J). Reacţiile de adiţie sunt în genere foarte caracteristice pentru aceste halogenuri, mai ales pentru $AlCl_3$. Pe această proprietate se bazează cea mai importantă întrebuinţare tehnică a acestui compus şi anume în calitate de catalizator în prelucrarea petrolului cât şi la diferitele sinteze organice.

Sulfatul de aluminiu este incolor şi uşor solubil în apă. Din soluţii, el se obţine de obiceiu sub formă de cristal hidratat $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$. Cu sulfaţii metalelor monovalente, sulfatul de aluminiu formează cu uşurinţă săruri complexe incolore, de tipul $M[Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Fiind complet stabil în stare solidă, aceste săruri se descompun în soluţie aproape total în ionii lor. In afară de aluminiu, şi alte metale trivalente formează astfel de săruri complexe Cr, Fe, V, etc. In aceste săruri locul cationului monovalent (M) poate să fie ocupat de K, Na, NH_4 şi alte câteva metale.

Dintre celelalte combinaţii ale aluminiului, merită să fie amintit *acetatul de aluminiu* $[Al(CH_3COO)_3]$, care se întrebuinţează în vopsirea ţesăturilor, în calitate de fixator cât şi în medicină pentru comprese. Această sare se cunoaşte numai în soluţie, unde hidrolizează foarte puternic. Prin evaporarea apei,

evaporându-se și o parte din acidul acetic, acetații neutri precipită. *Azotatul* de aluminiu solubil în apă, se întrebuințează uneori ca fixator. *Fosfatul* de aluminiu este insolubil în apă și în acid acetic, însă ușor solubil în acizi puternici și în baze.

24. Iată câteva constante ale halogenurilor de aluminiu:

Substanța	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlJ_3
Densitatea	3,1	2,4	3,0	4,0
Căldură de formare (kcal/mol-g)	329	167	127	77
Temperatură de topire (°C)	1040	190	98	180
Temperatura de fierbere (°C)	1260	180	264	386

25. Obținută prin reacția dintre $Al(OH)_3$ și HF, *fluorura de aluminiu hidratată* se disolvă ușor și hidrolizează destul de puternic. Prin evaporarea soluției, ea se obține de obicei sub formă de cristale hidratate $AlF_3 . 3\,H_2O$.

Dintre produsele de adiție ale fluorurii de aluminiu, cele mai bine studiate sunt sărurile complexe pe care le formează aceasta cu fluorurile unei serii de metale monovalente. Ele sunt de tipul $M(AlF_4)$, $M_2(AlF_5)$ și mai ales $M_3(AlF_6)$. Dintre acestea face parte criolitul, $Na_3(AlF_6)$ (temperatură de topire 1011°).Acidul hexafluoroaluminic în stare liberă care îi corespunde, a fost obținut sub formă de cristale hidratate, având compoziția $H_3(AlF_6) \cdot 6\,H_2O$ cât și $H_3(AlF_6 \cdot 3\,H_2O$ (Tananaev, 1938). După unele date mai recente, compoziția criolitului ar fi mai degrabă următoarea : $11\,NaF . 4\,AlF_3$ (Tananaev și Lelciuc, 1947).

26. Incălzit în condiții obișnuite, $AlCl_3$ distilă, iar punctul său de topire poate fi determinat numai sub presiune. In tehnică, clorura de aluminiu deshidratată se obține de obicei prin încălzirea metalului într'un curent de clor sau de HCl sau introducând un curent de clor peste un amestec încălzit la incandescență de Al_2O_3 și carbon.Din soluția de Al în acid clorhidric se pot obține cristalele hidratate de $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ incolore și delicvescente. Prin încălzirea acestora, ele pierd apa și acidul clorhidric, rămânând astfel oxidul de aluminiu.

Gradul de hidroliză ce se determină prin metode obișnuite al clorurii de aluminiu, atinge cifra de 2% într'o soluție de 0,1n. De fapt nu are loc atât hidroliza clorurii de aluminiu, cât formarea de acizi complecși $H_3[AlCl_3(OH)_3]$ și $H_3[AlCl_2(OH)_4]$.

In atmosferă de amoniac clorura de aluminiu deshidratată formează un complex sub formă de pulbere $AlCl_3 \cdot 6\,NH_3$, care pune în libertate amoniacul abia la o temperatură de 180°. Atunci când acest complex conține numai o singură moleculă de amoniac (monoamoniacat), $AlCl_3 \cdot NH_3$ distilă la 400° aproape fără a se descompune. In afară de amoniac clorura de aluminiu poate să alipească molecule de oxid de azot, de PH_3, PCl_5, SO_2, H_2S, HCN etc., cât și multe substanțe organice. Aceste produse se descompun ușor în apă.

27. Conductibilitatea electrică a clorurii de aluminiu variază într'un chip foarte original cu temperatura (nu însă și pentru celelalte halogenuri ale aluminiului), ceea ce constitue o proprietate foarte importantă. După cum se vede din fig. 250,cu cât ne apropiem de punctul de topire, conductibilitatea electrică crește repede, iar atunci când $AlCl_3$ trece din stare solidă în stare lichidă, ea scade aproape la 0, începând după aceea din nou să crească. Prin cristalizare clorura de aluminiu topită își micșorează brusc volumul (aproape de 2 ori), desvoltându-se cu ocazia aceasta o căldură destul de mare (8,5 kcal/mol-g). Dimpotrivă, cristalizarea de $AlBr_3$ și AlJ_3 este întovărășită de o micșorare mai redusă de volum (aproximativ cu 15%) și de o degajare cu mult mai mică de căldură(2,7 și respectiv 4,0 kcal/mol-g).

28. Densitatea vaporilor de $AlCl_3$, $AlBr_3$ și AlJ_3 corespunde pentru temperaturi relativ mici, mai mult sau mai puțin, formulelor lor duble, Al_2Hal_6. La punctele de topire părțile lor disociate constitue 0,02% respectiv 0,7% și 24%. Formarea moleculelor duble (*dimerizarea*) după schema $2\,AlHal_3 \rightarrow Al_2Hal_6$ este întovărășită de o propagare destul de intensă de căldură : 29 kcal pentru clorură, 26,5 kcal pentru bromură și 22,5 kcal pentru iodură. Astfel se dovedește că clorura de aluminiu dimerizează mai ușor decât iodura.

După cum se vede din fig. 251, structura în spațiu a moleculei de Al_2Hal_6 corespunde cu 2 tetraedri, având o latură comună. Fiecare atom de aluminiu este legat cu 4 atomi de

halogeni, iar fiecare dintre atomii centrali ai halogenului cu ambii atomi ai aluminiului. Dintre cele 2 legături ale halogenului central, una este dătătoare-acceptoare (IX, § 2, 2), aluminiul funcţionând în calitate de acceptor.

Halogenurile de aluminiu, în afară de AlF_3, sunt solubile în toţi solvenţii organici. Determinarea greutăţii lor moleculare în astfel de soluţii, dă diferite rezultate. Astfel pentru $AlCl_3$, într'o soluţie de eter şi piridină, s'a găsit o greutate moleculară simplă, iar pentru $AlBr_3$ şi AlJ_3 în soluţie de sulfură de carbon, s'a găsit o greutate moleculară dublă.

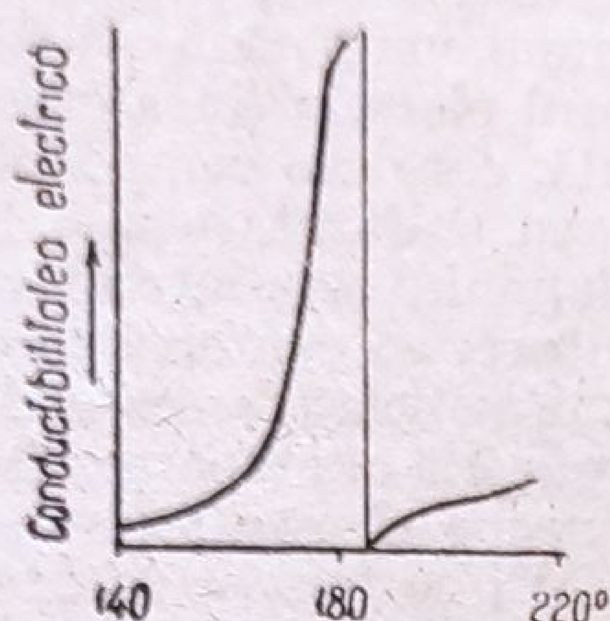


Fig. 250. — Variaţia conductibilităţii electrice a $AlCl_3$ cu temperatura.

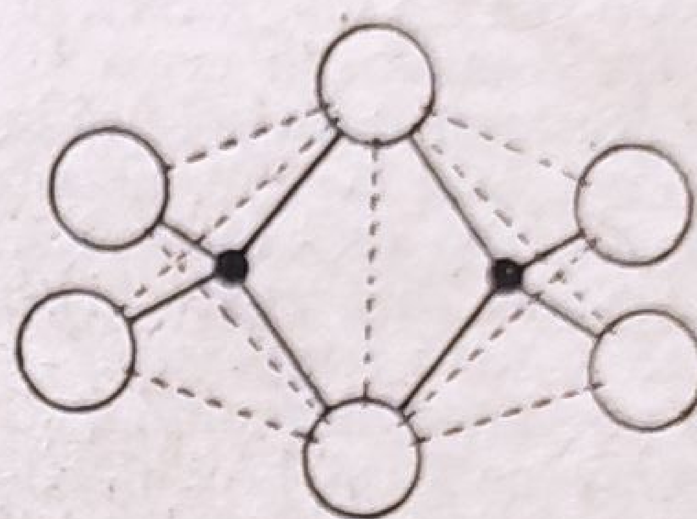


Fig. 251. — Schema structurii moleculei Al_2Hal_6.

Având în vedere că piridina şi eterul sunt cu mult mai polare decât sulfura de carbon, presupunem că aceste rezultate nu depind de halogenul ce este legat de Al, ci de natura solventului.

29. După cum s'a amintit şi mai sus, sulfaţii aluminiului formează săruri duble, de tipul *„alaunilor"*, reacţie care este foarte caracteristică pentru ei. Astfel de săruri formează şi sulfaţii unei serii de alte elemente. Aceste săruri se disolvă în apă cu mult mai greu decât sulfaţii din care s'au format. Odată cu creşterea temperaturii, solubilitatea, în majoritatea cazurilor, creşte foarte mult, ceea ce reiese, de exemplu, din datele de mai jos pentru sulfatul dublu de potasiu şi aluminiu (alaun) (g$K[Al(SO_4)_2]$ la 100 g apă):

Temperatura (°C)	0	15	30	60	100
Solubilitate	3,0	5,0	8,4	24,8	154

Alaunul de potasiu şi aluminiu $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O]$ este unul din reprezentanţii cei mai importanţi pentru tehnică ai acestui tip de combinaţii. Cantităţi deosebit de mari din acesta, împreună cu sulfatul de aluminiu, se întrebuinţează în industria pielăriei, a coloranţilor şi a hârtiei de scris. O întrebuinţare destul de diferită o au alaunii şi în medicină. Aşa, de exemplu, alaunii deshidrataţi prin încălzire se întrebuinţează uneori ca remediu contra transpiraţiei picioarelor.

30. Alaunii se obţin prin acţiunea acidului sulfuric concentrat asupra argilei curate, încălzite puternic în prealabil. Această reacţie are loc prin încălzire. După îndepărtarea acidului silicic care se formează, se adaugă la lichidul fierbinte sulfat de potasiu, lăsând apoi amestecul să se răcească. Dacă în timpul răcirii lichidul este energic amestecat, atunci alaunii se obţin sub formă de pulbere cristalină foarte fină, aproape fără impurităţi. Prin cristalizare ei se pot obţine aproape chimic puri, ceea ce îi deosebeşte de sulfatul de aluminiu, a cărui purificare este o operaţie cu mult mai dificilă. In acele cazuri când nu este nevoie de un preparat extrem de pur, se poate întrebuinţa în tehnică, în locul alaunilor sulfatul de aluminiu.

31. La vopsirea ţesăturilor, alaunii şi $Al_2(SO_4)_3$ se întrebuinţează ca fixatori, în industria pielăriei la tăbăcitul pieilor, iar în industria hârtiei la încleierea hârtiei. Ultima operaţie este îndeosebi importantă pentru hârtia întrebuinţată la scris, deoarece pe hârtia brută (de exemplu aceea de filtru sau de ziare), cerneala se întinde.

32. Sulfatul de aluminiu se întrebuinţează de asemenea la purificarea apei. Dacă adăogăm în apă $Al_2(SO_4)_3$ şi cantităţi mici de var, se obţine la început o soluţie coloidală de $Al(OH)_3$, care apoi coagulează, formând un precipitat gelatinos, care prinde în procesul lui de formare diferitele particule cât şi bacteriile care se află în suspensie, depunându-le astfel pe fundul vasului. Deoarece apa se limpezeşte astfel foarte repede, dimensiunile vasului

pot fi relativ mici, ceeea ce are o importanţă practică foarte mare. La purificarea apei dure adăogarea de var nu este necesară.

33. *Sulfura* de aluminiu (Al_2S_3) poate fi obţinută prin combinarea directă a aluminiului cu sulful la temperaturi înalte. Această reacţie este foarte exotermică (141kcal/mol-g) După purificarea sulfurii de aluminiu prin sublimare, aceasta se prezintă sub formă de ace albe, care au greutatea specifică 2,4 şi care se topesc la 1100°. Interesant este faptul că Al_2S_3 topit disolvă uşor oxidul de aluminiu amorf, punându-l iarăşi în libertate prin răcire, însă de astădată sub formă de cristale. Prin încălzire puternică în aer, sulfura de aluminiu arde, dând naştere la Al_2O_3 şi SO_2. In apă ea se descompune complet în $Al(OH)_3$ şi H_2S. Prin încălzirea puternică a sulfurii de aluminiu în cuptorul electric (în absenţa aerului), se formează o sulfură mai săracă în sulf, mai puţin volatilă, care are compoziţia AlS. Prin reacţia dintre aceasta din urmă şi acizi, pe lângă hidrogen sulfurat, se mai formează şi hidrogen. Aceasta ne dovedeşte că în această combinaţie aluminiul este într'adevăr *bivalent*.

34. Cu azotul la 800°, aluminiul, sub formă de pulbere, se combină direct, reacţia aceasta fiind destul de exotermică (64 kcal/mol-g AlN). Purificată *azotura* de aluminiu este o pulbere albă, care nu-şi schimbă starea prin încălzire până la o temperatură de aproape 2000°. Peste această temperatură, azotura de aluminiu începe să se descompună în elemente sub presiunea obişnuită. Sub presiunea de 4 at. AlN se topeşte la 2200°. In apă ea se descompune încet în $Al(OH)_3$ şi NH_3. Sub influenţa soluţiilor alcaline, o astfel de descompunere decurge cu mult mai repede. In prezenţa unor urme de siliciu, AlN devine fosforescentă.

In industrie, azotura de aluminiu poate fi obţinută prin încălzirea până la o temperatură de aproximativ 1700° a unui amestec de Al_2O_3 natural cu cărbune, într'o atmosferă de azot, conform ecuaţiei :



$$Al_2O_3 + N_2 + 3C = 2\,AlN + 3CO.$$

Prin introducerea unui curent de vapori de apă supraîncălziţi peste produsul obţinut, se elimină amoniac, iar oxidul de aluminiu se regenerează. Pe aceasta se baza ca propunere o metodă veche de sinteză a amoniacului, dar în practică de nerealizat.

35. Analogul azoturii, *fosfura* de aluminiu (AlP), de coloare cenuşie, poate fi obţinută şi ea din elemente prin încălzire. Cu apă, ea se descompune în $Al(OH)_3$ şi hidrogen fosforat. Spre deosebire de azot şi fosfură, *borurile* de aluminiu (AlB_2 şi AlB_{12}) nu se descompun în apă. Aceste combinaţii sunt stabile şi în acizi.

36. *Carbura* de aluminiu (Al_4C_3) se obţine prin încălzirea unui amestec de oxid de aluminiu şi cărbune la aproximativ 2000°. Această reacţie este foarte exotermică (40 kcal/mol-g de carbură). Carbura de aluminiu curată este colorată în galben viu. Incălzită la o temperatură de peste 2000°, ea se descompune obţinându-se grafit. In apă, carbura de aluminiu se descompune, dând naştere la hidratul oxidului de aluminiu şi metan. Prin încălzirea aluminiului metalic într'un curent de acetilenă se poate obţine carbura de compoziţie $Al_2(C_2)_3$.

37. După cum s'a arătat mai sus, aluminiul nu intră în combinaţie chimică cu hidrogenul. Totuşi prin operaţii indirecte destul de complicate, se poate obţine, pe cât se pare, o *hidrură* de aluminiu intens polimerizată, $(AlH_3)_x$. Aceasta e o substanţă amorfă, albă, care la o temperatură de peste 100° se descompune în elemente.

38. Prin reacţia dintre LiH cu soluţia eterică de $AlCl_3$ conform ecuaţiei :



$$4\,LiH + AlCl_3 \rightarrow 3\,LiCl + LiAlH_4,$$

se poate obţine *hidrura de aluminiu şi litiu*, $LiAlH_4$, metodă care poate fi comparată cu metoda obţinerii hidrurii de bor (§ 1, 31). Aceasta este un corp solid, incolor, care se descompune energic sub influenţa apei.

§ 3. **Analiza fizico-chimică.** Cu toate că metodele obişnuite ale analizei chimice ne permit a determina compoziţia nu numai a combinaţiilor simple, dar şi a celor mai complexe, în unele cazuri ele se dovedesc a fi totuşi nesatisfăcătoare. Acest lucru este condiţionat de faptul că pentru a determina compoziţia substanţei prin analiza chimică, aceasta trebue să fie *purificată* şi să nu conţină deci nicio impuritate. Dacă o astfel de operaţie nu este posibilă (din cauza nestabilităţii compusului, etc.), atunci nu putem să ne folosim de metoda analizei chimice.

In astfel de cazuri, numai metodele de cercetare *fizică* ne pot fi de folos. Studiind cu atenție mersul schimbării proprietăților fizice ale unui sistem oarecare, în raport cu schimbarea compoziției lui sau a condițiilor exterioare, reușim de multe ori să ne dăm seama nu numai de transformările chimice ce au loc (și care fără aceasta, ar putea de multe ori să rămână neobservate), ci și de a urmări cursul transformării acestora, culegând date anumite asupra caracterului și compoziției produselor ce iau naștere. Observarea și studiul transformărilor *chimice* care au loc într'un sistem prin cercetarea proprietăților *fizice* ale acestuia, formează obiectul *analizei fizico-chimice*.[1]

1. După câte știm în prezent, primul care a recurs la metoda de analiză fizico-chimică, a fost Archimede (287—212 înaintea erei noastre). Acesta a stabilit prezența adaosurile de argint și cupru într'o coroană de aur cu ajutorul determinării densității acesteia. Este posibil totuși ca această metodă să fi fost întrebuințată și mai înainte, deoarece cântarele erau cunoscute încă din anul 2650 înaintea erei noastre (după săpăturile din Babilon), iar aparatul de Stat din Egiptul antic obișnuia să falsifice în mod sistematic monedele de pe vremea aceea. O extindere destul de mare (din cauza desmembrării feudale a Europei) a luat acest fel de falsificare în Evul Mediu. Controlul calității monedelor cu ajutorul determinării densității lor a fost prelucrat în detaliu în cartea savantului arab Al-Gazi: „Cântarul înțelepciunii", din anul 1121. Despre exactitatea metodei lui ne putem da seama, comparând rezultatele densității metalelor obținute de dânsul, care aproape că nu se deosebesc de rezultatele obținute în prezent.

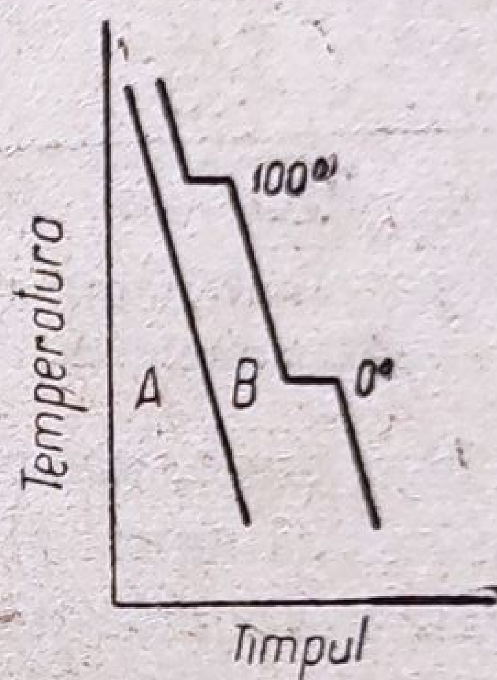


Fig. 252. — Schema curbelor de răcire

Să analizăm, de exemplu, ce rezultate putem obține prin studierea *vitezei de răcire*. Pentru determinarea acesteia, corpul încălzit în prealabil se lasă să se răcească încet, notându-se temperaturile lui la anumite intervale de timp (de exemplu după fiecare minut). Rezultatele sunt transpuse pe o diagramă, unde pe axa absciselor se trece timpul, iar pe aceea a ordonatelor temperatura substanței. *Curbele de răcire* astfel obținute ne servesc pentru a trage concluzii corespunzătoare.

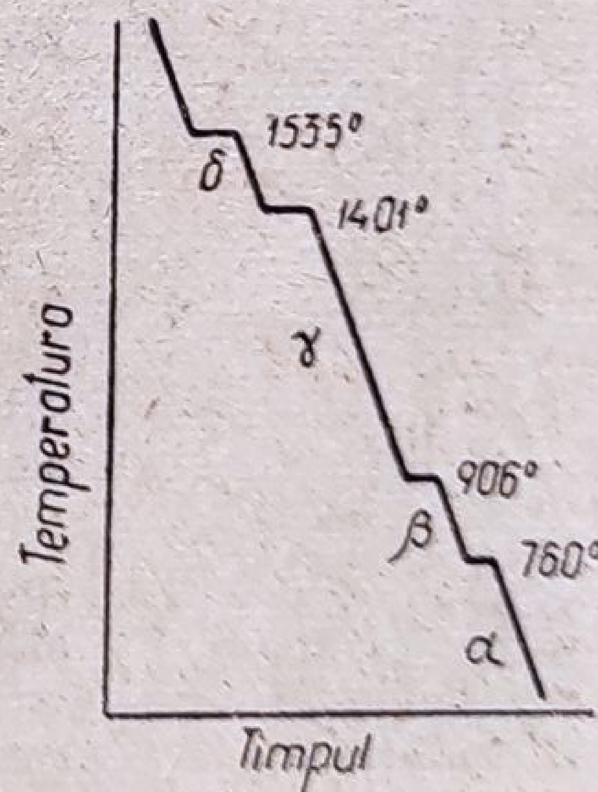


Fig. 253. — Curba de răcire a fierului.

Dacă în timpul răcirii sistemului nu se produce în acesta nicio schimbare interioară care să fie însoțită de o degajare de căldură, atunci scăderea temperaturii acestui sistem va fi continuă, ceea ce pe schema din fig. 252 va corespunde cu o linie *A*. Dacă dimpotrivă sistemul în timpul răcirii lui va trece prin temperaturi la care au loc schimbări ale acestui sistem, se vor putea observa întârzieri în răcirea sistemului. Să presupunem, de exemplu, că vaporii de apă încălziți în prealabil la 150° încep a se răci (fig. 252, *B*). Până la 100° curba răcirii este continuă; la această temperatură însă, vaporii încep să se lichefieze, ceea ce produce o mare cantitate de căldură. Din cauza aceasta temperatura sistemului nu mai scade un anumit timp (până ce întreaga cantitate de vapori se lichefiază), curba de răcire arătând o frângere la 100°, mergând un timp oarecare paralel cu axa absciselor. Intre 100° și 0°, apa în stare lichidă se ră-

cește treptat, iar curba scade iarăși continuu. La 0^0 însă, apa începe să înghețe, ceea ce iarăși provoacă degajarea unei mari cantități de căldură. Pe curba răcirii acest lucru se traduce printr'o nouă frângere și această curbă este paralelă pe un interval de timp cu axa absciselor, interval necesar pentru ca toată apa să treacă din starea lichidă în cea solidă. Curba de răcire a gheții devine iarăși continuă.

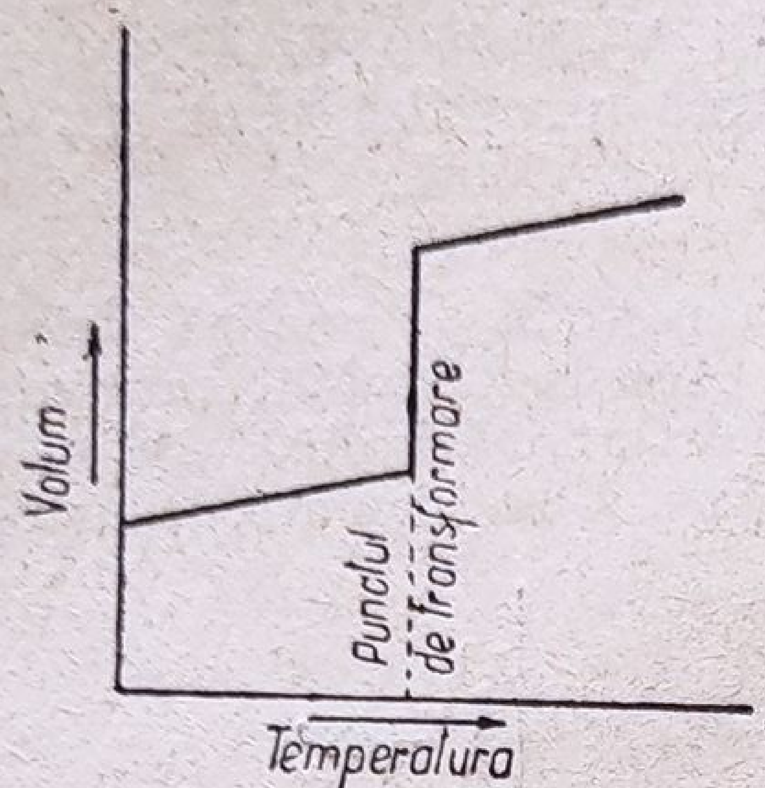
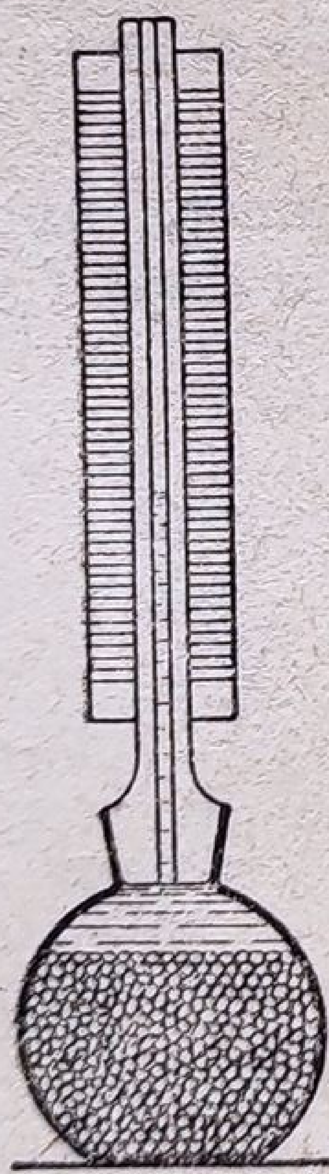


Fig. 254. — Schema curbei dilatometrice.

Dacă studiul curbei de răcire a apei nu ne aduce nimic nou, nu putem să afirmăm același lucru și în alte cazuri. De exemplu, prima porțiune orizontală observată la curba de răcire a fierului la temperatura de 1535^0 corespunde trecerii Fe din starea lichidă în acea solidă (fig. 253). Prezența pe curbă a încă trei porțiuni orizontale ne arată că în timpul răcirii se întâmplă anumite procese ce au loc în fierul solid și care provoacă degajarea de căldură. Astfel de procese pot fi numai treceri dintr'o stare alotropică în alta. Curba de răcire ne permite, deci, a trage concluzii despre existența a patru stări alotropice ale fierului — α, β, γ și δ. Mai mult, această curbă ne arată în același timp și intervalele în care aceste stări sunt stabile. După cum s'a dovedit printr'un studiu mai amănunțit, toate cele patru stări alotropice există și în realitate și se deosebesc între ele prin unele proprietăți. Desigur identificarea acestor stări alotropice ar fi cu totul imposibilă printr'o obișnuită analiză chimică.


Fig. 255.— Cel mai simplu dilatometru.

2. Trecerea dintr'o stare a substanței în cealaltă (de exemplu din forma rombică a sulfului în aceea monoclinică, trecerea cristalelor hidratate într'o stare anhidră, etc.), este întovărășită de obicei de o schimbare pronunțată a *volumului* sistemului. Acest lucru ne permite de a determina temperatura (*punctul de transformare*) la care se produce o astfel de trecere. Metoda de analiză fizico-chimică care se bazează pe studiul schimbării volumului sistemului prin încălzire sau răcire, se numește *dilatometrie*.

Caracterul general al chimiei dilatometrice este arătat în fig. 254 : încălzirea unui sistem ce nu trece prin transformări este însoțită de o schimbare înceată a volumului acestui sistem, pe când în momentul transformării, volumul variază mai mult sau mai puțin brusc. Temperatura care corespunde unui astfel de punct de discontinuitate a curbei, este punctul de transformare a substanței studiate, sub care ea este stabilă, într'o anumită formă și deasupra căruia ea este într'o altă formă.

Pentru efectuarea practică a analizei dilatometrice ne servim de aparatul arătat în fig. 255. El este format dintr'un picnometru, prevăzut cu un tub capilar și lângă el este fixată o scară gradată. Vasul picnometrului se umple aproape până sus cu substanța respectivă, adăogându-se după aceea un lichid care nu reacționează cu ea. După aceea vasul se încălzește sau se răcește foarte încet, însemnându-se pe scara gradată la intervale scurte de timp poziția meniscului lichidului în tubul capilar. Rezultatele acestor însemnări se trec pe o diagramă de tipul celei arătate în fig. 254.

De cele mai multe ori se recurge la metodele analizei fizico-chimice în

cazul când se studiază echilibrul unui sistem format din *două* substanțe. In cazul acesta se determină de obicei în mod cantitativ o proprietate oarecare (sau o serie de proprietăți) ale sistemului, care depind de compoziția acestuia. Rezultatul analizei se transpune pe o diagramă *compoziție-proprietate* (pe axa absciselor — compoziția, iar pe aceea a ordonatelor — proprietatea). Alegerea proprietății pe care o studiem într'un anumit caz depinde de însăși problema studiată cât și de caracterul sistemului supus cercetării. O astfel de proprietate poate să fie presiunea vaporilor, temperatura de topire, conductibilitatea electrică, viscozitatea, duritatea, etc. Exemple de astfel de diagrame se văd în fig. 256 și 257.

3. Compoziția sistemului binar (adică format din doi componenți), este arătată pe diagramele compoziție-proprietate, de obicei fie prin procente în greutate, fie în procente atomice sau moleculare ale uneia dintre substanțe. Prima metodă este mai concretă din punct de vedere practic, cea de a doua este mai reală, deoarece numai ea ne poate da o imagine clară despre relațiile chimice din sistemul respectiv.

Printre problemele ce își găsesc rezolvare cu ajutorul diagramei *compoziție-presiunea vaporilor* (la o anumită temperatură), un interes deosebit îl prezintă chestiunile ce sunt în strânsă legătură cu acțiunea dintre substanțele

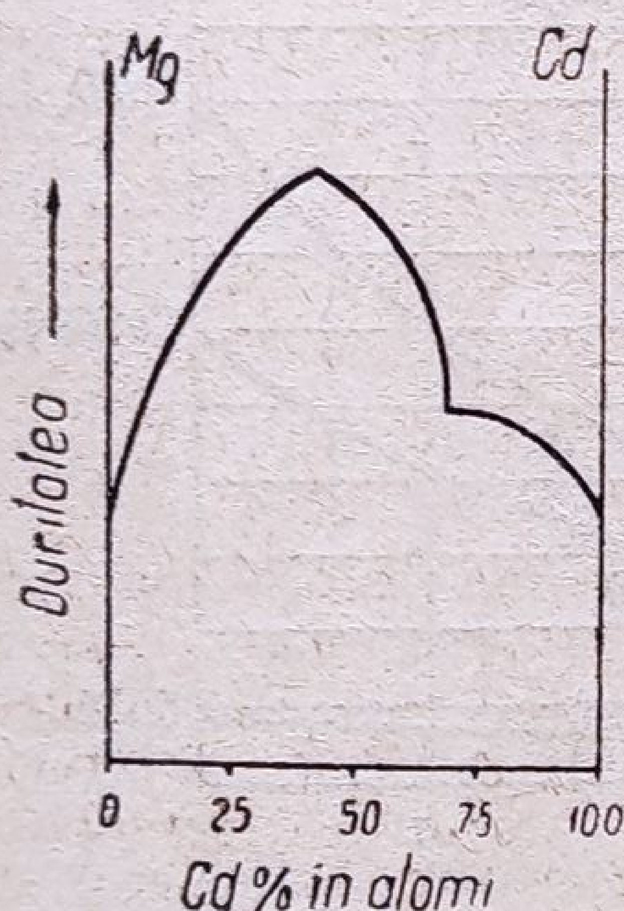


Fig. 256. — Duritatea aliajelor Mg și Cd.



Fig. 257. — Dilatarea termică a aliajelor Fe—Ni.

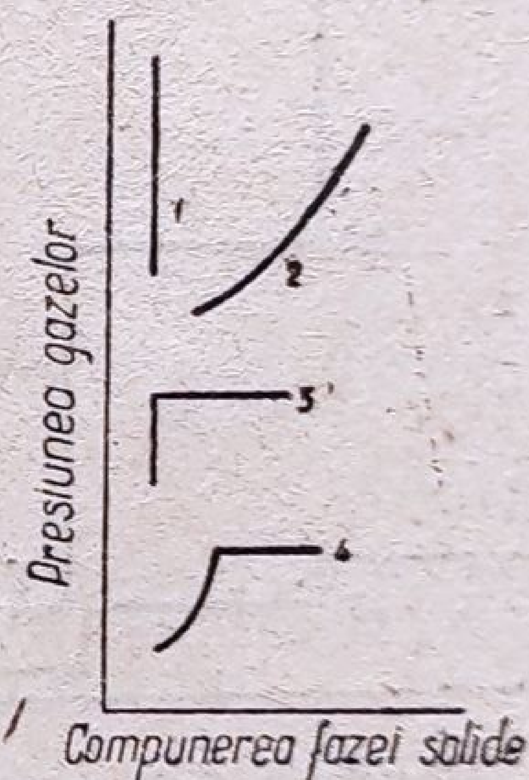


Fig. 258. — Schema curbelor de presiune în sistemul gaz + solid.

solide și cele gazoase. Cele mai importante dintre cazurile care pot avea loc cu această ocazie sunt redate în mod schematic în tabela de mai jos (semnul + arată existența unei interacțiuni, iar semnul —, absența acesteia).

Cazul	I	II	III	IV
Adsorbția gazului (și disolvarea lui în corpul solid)	—	+	—	+
Formarea unei combinații chimice	—	—	+	+

Ce anume se întâmplă într'un sistem oarecare se stabilește prin studiul diagramei respective.

Este clar că în *primul* caz când nu are loc nicio adsorbție și nici nu se formează o nouă combinație chimică, compoziția fazei solide rămâne constantă la orice presiune a gazului și corespunde cu compoziția corpului solid inițial (1, fig. 258)

In cazul *al doilea*, când are loc numai adsorbția gazului, compoziția fazei solide se va schimba în mod continuu odată cu schimbarea presiunii (*2*, fig. 258): așa decurge, de exemplu, reacția dintre hidrogen gazos și titan metalic. In cazul al *treilea*, când gazul nu este adsorbit practic de către substanța solidă, însă formează cu aceasta la o presiune anumită o combinație chimică, curba (*3*, fig. 258) devine discontinuă la această presiune, fiind în acest interval paralelă cu axa absciselor (adică presiunea rămâne constantă) până când toată faza solidă se transformă complet în combinația care a luat naștere. In sfârșit, în cazul al *patrulea* (*4*, fig. 258), atunci când are loc adsorbția până la o anumită presiune și formarea unei combinații chimice, curba va avea o formă rezultată din combinarea celor două anterioare.

Rezultatele obținute cu ajutorul diagramelor compoziție-presiunea vaporilor, ne pot oferi indicații foarte prețioase asupra formării compușilor complecși, asupra compoziției și stabilității lor. Acest fapt se referă, de exemplu, la cristalele hidratate. Așa, de exemplu, diagrama compoziție-presiunea vaporilor pentru sulfat de cupru (fig. 259) ne arată că acest corp nu poate să formeze cristale decât cu 1, 3 și 5 H_2O.

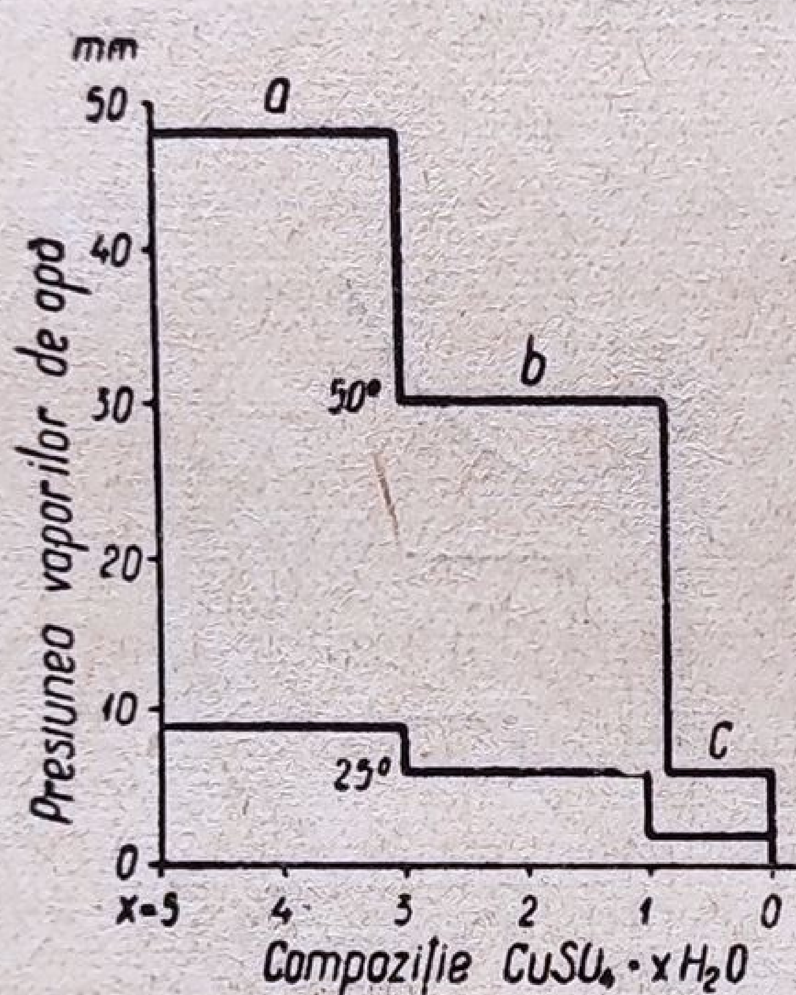


Fig. 259. — Cristalul hidratat de $CuSO_4$.

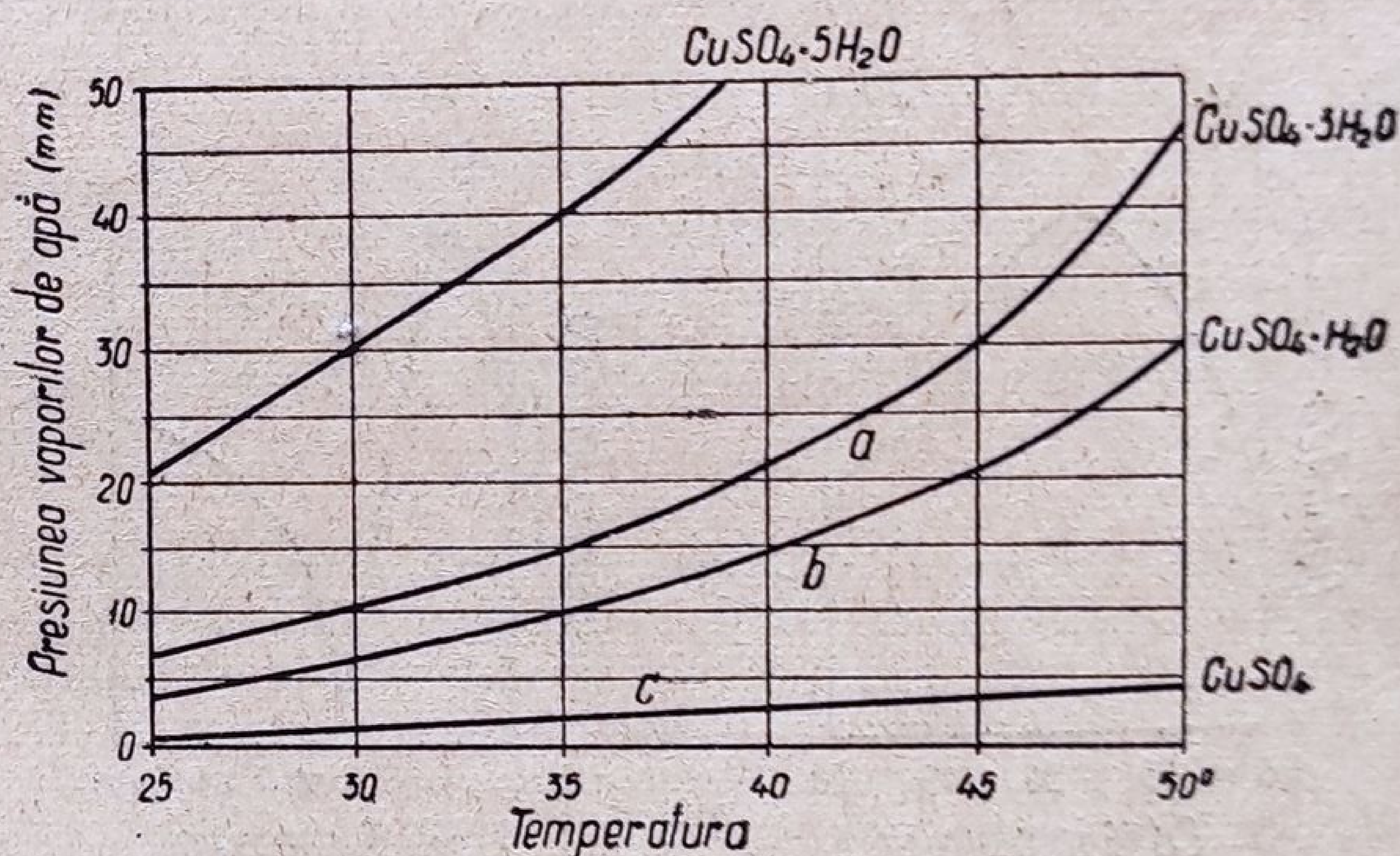


Fig. 260. — Regiunea stabilității formei hidratate $CuSO_4$.

Disocierea fiecăruia dintre ele (la o anumită temperatură) este determinată de tensiunea vaporilor de apă:

		25°	50°
a)	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3\,H_2O + 2\,H_2O$ (vapori) . . .	7,8 mm	47 mm
b)	$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2\,H_2O$ (vapori) . . .	4,7 mm	30 mm
c)	$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$ (vapori)	0,8 mm	4,5 mm

De aceea, atunci când cristalele hidratate sunt deshidratate (de exemplu în uscător, deasupra acidului sulfuric), presiunea vaporilor de apă se schimbă nu în mod continuu, ci prin salturi brusce. Dacă, de exemplu, această deshidratare a $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ are loc la 50^0, presiunea se menține la 47 mm *tot timpul cât mai există cât de puține* cristale hidratate, după care ea scade deodată până la 30 mm.

De aceea, atunci când cristalele sunt păstrate la aer, numai acele cristale hidratate îşi pierd apa lor de cristalizare, pentru care presiunea vaporilor de apă este *mai mare* decât presiunea din aer. Dacă, de exemplu, aceasta, la 25° se ridică la 14 mm, atunci $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ în contact cu o astfel de atmosferă nu pierde apa de cristalizare, în timp ce $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (la care presiunea vaporilor de apă este de 19 mm) îşi pierde încetul cu încetul această apă de cristalizare. Intervalele în care anumite forme hidratate ale sulfatului de cupru sunt stabile sunt redate în fig. 260. Curba de sus ne indică presiunea vaporilor de apă exercitată asupra soluţiei saturate de sulfat de cupru. In condiţiile regiunii ce se află deasupra acestei curbe, cristalele de $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ se vor înmuia (vor deveni delicvescente).

4. Inceputul analizei termice de mai jos a fost făcut de metalurgul Cernov (în 1868). Pentru stabilirea metodei de analiză, el s'a folosit de lucrările extrem de importante ale savanţilor Le Chatelier, Tamman şi Curnacov. Primul care a dat o formulare a noţiunii de analiză termică a fost Tamman (1905), iar descrierea analizei fizico-chimice a fost făcută în întregime de Curnacov (1912).

De foarte multe ori ne servim de diagramele *compoziţie-temperatură de topire*. Partea analizei fizico-chimice, care se ocupă cu studiul acestor diagrame,

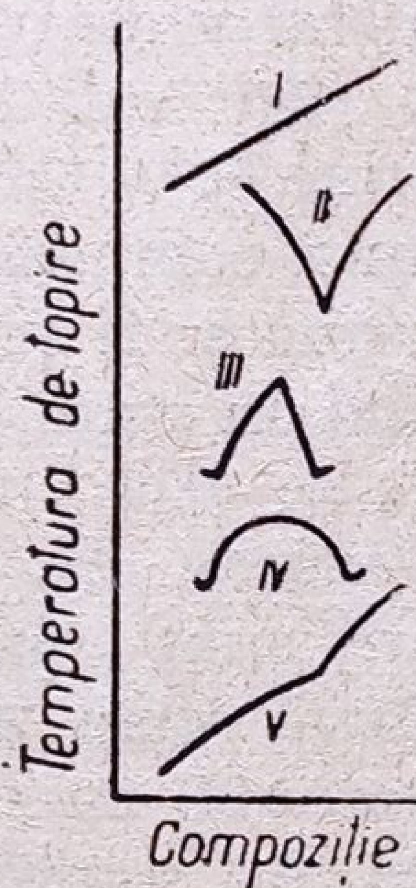


Fig. 261. — Forme tipice ale curbelor în diagrama de topire.

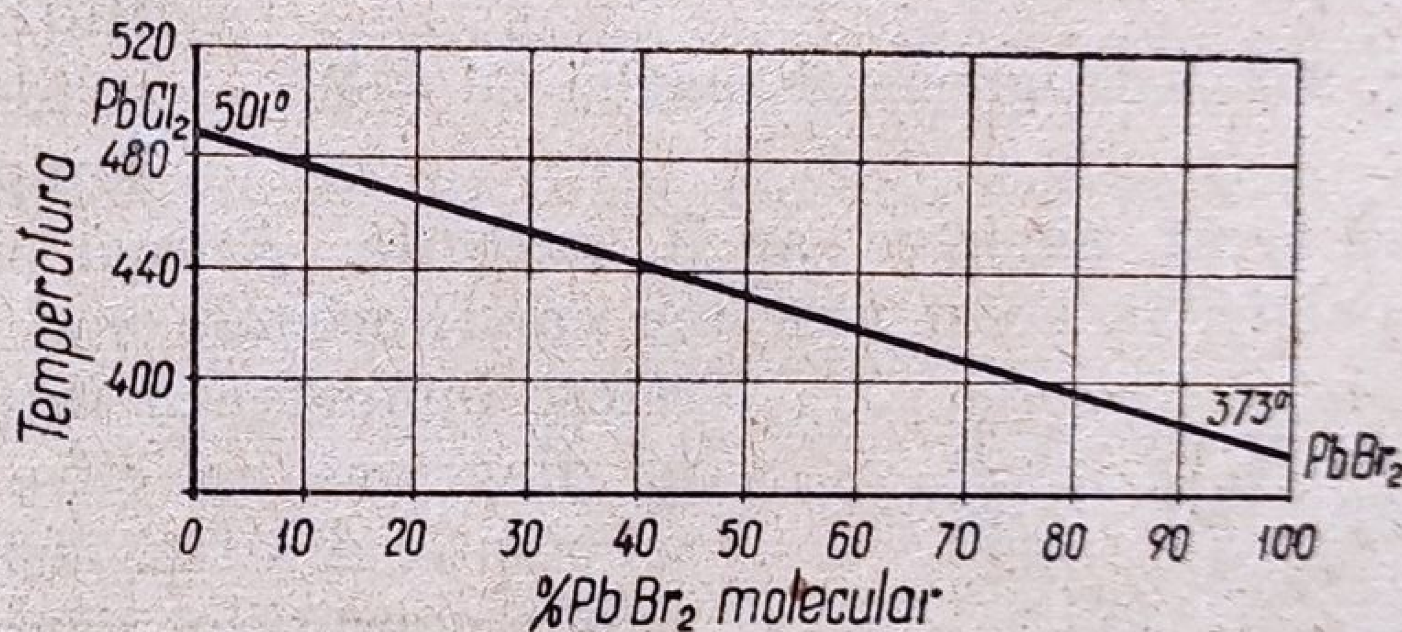


Fig. 262. — Diagrama de topire a sistemului $PbCl_2 - PbBr_2$.

poartă denumirea de analiză *termică* iar astfel de diagrame se numesc *diagrame de topire*. Formele cele mai tipice ale unor astfel de curbe sunt arătate în fig. 261.

Curba *I* prezintă un caz foarte rar, când temperatura de topire a unui amestec de două substanţe se află pentru orice componenţă *între* punctele de topire ale substanţelor luate fiecare în parte. Un astfel de exemplu îl constitue diagrama de topire a sistemului $PbCl_2 - PbBr_2$ (fig. 262).

Curba *II* dimpotrivă ne arată cazul cel mai obişnuit când *temperatura de topire a fiecăreia dintre substanţele componente suferă o scădere în urma adăogirii celeilalte*. Acel punct al diagramei care corespunde într'un astfel de sistem temperaturii de topire celei mai joase poartă denumirea de *eutectic*. O astfel de diagramă obţinem la studiul sistemului Cd — Bi (fig. 263).

Pentru o cunoaştere mai detailată a diferitelor curbe şi a diferitelor inter-

vale ale diagramei de topire, să ne oprim puţin asupra fig. 263. Dacă răcim, de exemplu, un aliaj lichid încălzit până la 350^0, care conţine 40% Bi, atunci la temperatura de 225^0 din acest aliaj încep a se forma cristale de cadmiu metalic, iar compoziţia lichidului, atunci când acesta suferă o răcire progresivă, se va schimba după cum ne arată curba *AC*. Tot aşa prin răcirea până la 225^0 a unui aliaj cu un conţinut de 90% Bi încep a se forma cristale de bismut metalic, iar compoziţia lichidului va suferi schimbările arătate de curba *BC*. Astfel curba *AC* ne redă echilibrul dintre aliajul lichid şi cadmiul metalic, iar curba *BC* pe cel cu bismutul metalic. Atunci când temperatura coincide cu punctul eutectic *C* (146^0) care corespunde unei compoziţii aproximative de 40% Cd şi 60% Bi, lichidul se solidifică complet, formând un amestec de cristale foarte fine de Cd şi Bi. Un astfel de amestec poartă denumirea de *amestec eutectic*. Este clar că sub 146^0 aliajul de Bi şi Cd nu poate să existe în stare lichidă sub nicio formă (adică în niciun raport cantitativ dintre aceste metale). Dacă am răci sub 146^0 un amestec care conţine 40% Cd şi 60% Bi (linia *CD*), atunci compoziţia fazei solide care s'ar forma ar fi aceeaşi cu compoziţia aliajului în stare lichidă, adică acest amestec ar fi eutectic. Atunci când metalele se află într'o altă proporţie, în acest amestec vor fi cristale mai mari de Cd sau de Bi. De aici reiese importanţa intervalelor care sunt însemnate pe diagramă cu cifre romane. După cum se vede schematic din fig. 263, partea însemnată cu *I* corespunde condiţiilor când aliajul este în stare lichidă stabilă, *II* ne arată partea în care faza lichidă este amestecată cu cristale de cadmiu, *III* aliaj lichid cu cristale de bismut, *IV* eutectica şi cristale Cd şi în sfârşit *V* eutectica şi cristale Bi.

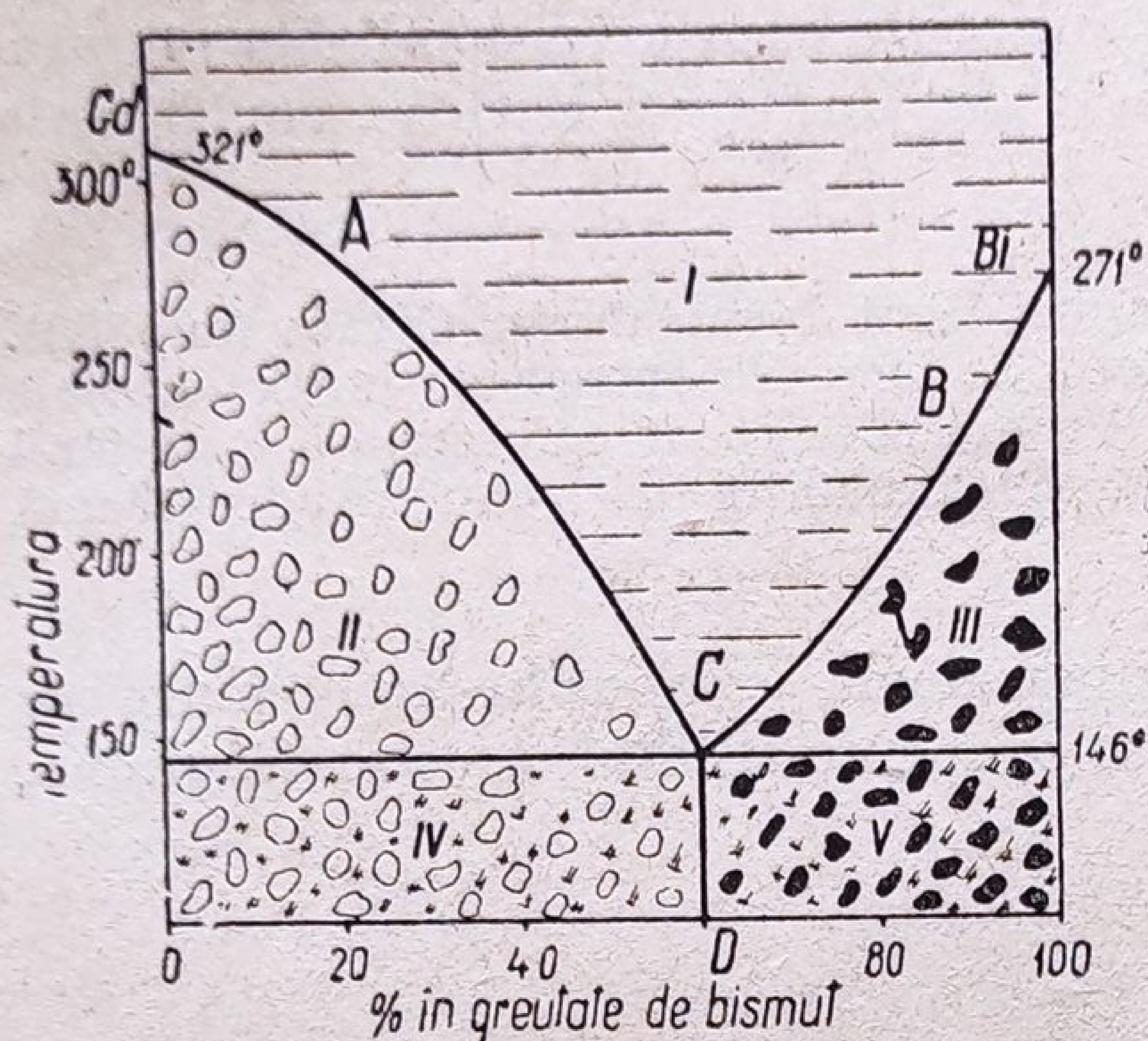
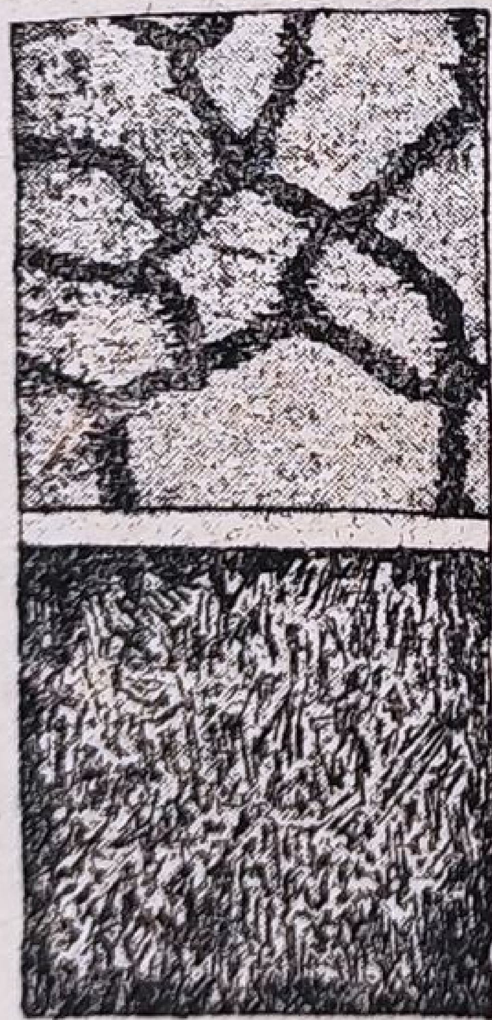


Fig. 263. — Diagrama sistemului Cd — Bi.

Studiul diferitelor metale şi aliaje se face de obicei cu ajutorul unor microscoape (de construcţie specială) la care se examinează probe din aceste metale. In scopul unor astfel de cercetări, care constitue obiectul *metalografiei*, se ia o probă care este supusă unei prelucrări prealabile corespunzătoare: şlefuire, tratare cu acizi, etc. Imaginile observate la microscop sunt în genere foarte diferite (vezi fig. 264). Pentru metale individuale este caracteristică o suprafaţă şlefuită care constă dintr'un complex de cristale relativ mari şi neregulat dispuse care se numesc „cristaliţi". Interstiţiile care există între ele şi care se observă la microscop sunt datorite orientărilor diferite ale cristaliţilor şi depunerii de-a-lungul acestor despărţituri a diferite,


Fig. 264. — Aspectul unui metal şlefuit şi al eutecticii.

impurităţi existente în metal. Cu totul alt caracter îl are suprafaţa unui metal şlefuit în cazul unui amestec eutectic: această suprafaţă este compusă din cristale extrem de mici ale celor doi componenţi (care formează sistemul). Prin solidificarea aliajelor de compoziţie medie, pe suprafaţa şlefuită se poate observa în acelaşi timp atât eutectica cât şi cristaliţii unuia dintre componenţi, ceea ce corespunde în particular cu intervalele *IV* şi *V* din fig. 263.

5. Diagramele de topire se construesc practic pornind de obicei dela curbele de răcire. Un amestec de o anumită compoziţie, preparat din substanţele *A* şi *B* (de exemplu 1—9, fig. 265) se topeşte, observându-se după aceea modul în care se răceşte aliajul topit.

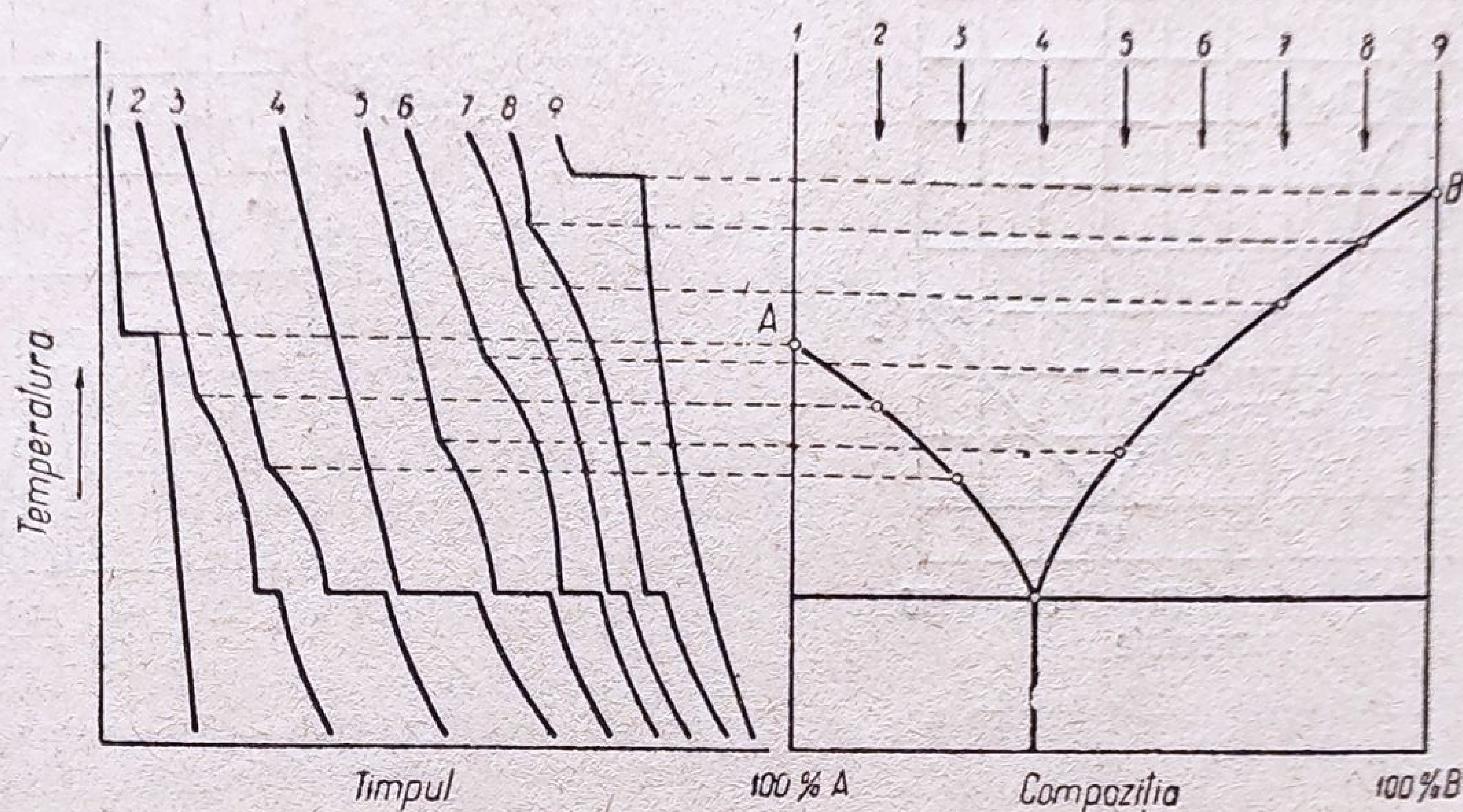


Fig. 265. — Schema construcţiei diagramelor de topire după curbele de răcire.

Astfel se pot construi curbele corespunzătoare. Discontinuităţilor acestor curbe le corespund punctele de topire ale componenţilor în stare pură, iar solidificării eutecticii îi corespunde discontinuitatea provocată de o degajare parţială a căldurii de cristalizare pentru unul sau celălalt component din amestecul topit aflat în curs de răcire. Analog cu aceste răciri ale aliajelor decurg fenomenele ce au loc cu ocazia solidificării soluţiilor ale căror componenţi sunt în cazul de faţă substanţa disolvată şi solventul.

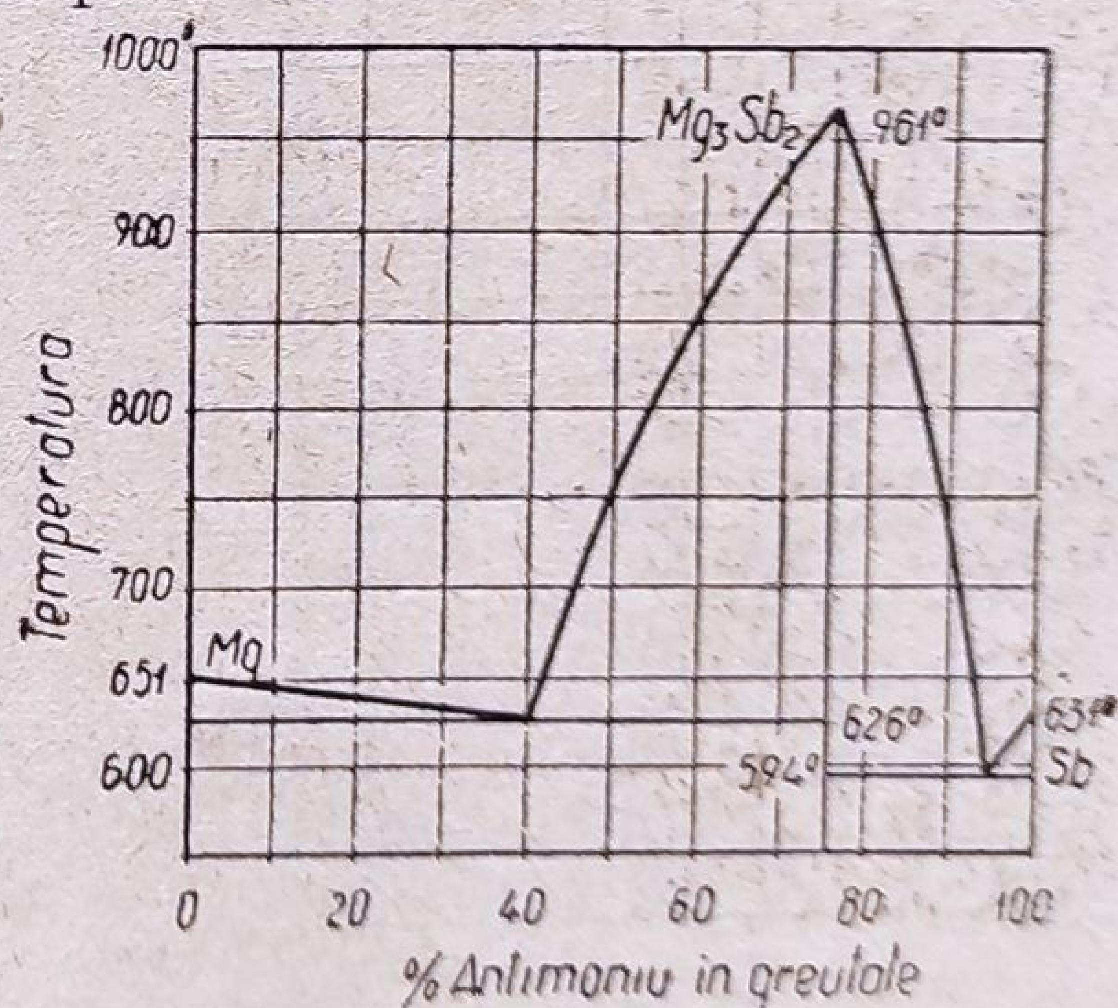


Fig. 266. — Diagrama de topire a sistemului Mg — Sb.

Dacă în cazul unei reacţii dintre două substanţe se formează o *combinaţie chimică* destul de stabilă şi care se disolvă fără a se descompune (combinaţie cu disolvare numită congruentă), atunci compoziţiei referitoare la această combinaţie îi corespunde pe diagrama de solvare *un maxim*. În cazurile când combinaţia ce ia naştere nu disociază deloc sau aproape deloc în părţile ei componente pentru temperaturi vecine punctului ei de solvare, (conform ecuaţiei $AB \rightleftarrows A + B$), acest maxim are un caracter foarte acut (*III*, din fig. 261). Atunci însă când disocierea are loc, maximul este extins (*IV*, fig. 261) şi cu

atât mai mult cu cât combinația respectivă disociază mai puternic. Un exemplu al unui astfel de sistem, se vede din fig. 266, din care reiese că în cazul formării unei combinații chimice, diagrama s'ar despărți parcă în două diagrame separate (A+AB și AB+B) fiecare din ele având punctul său eutectic. In

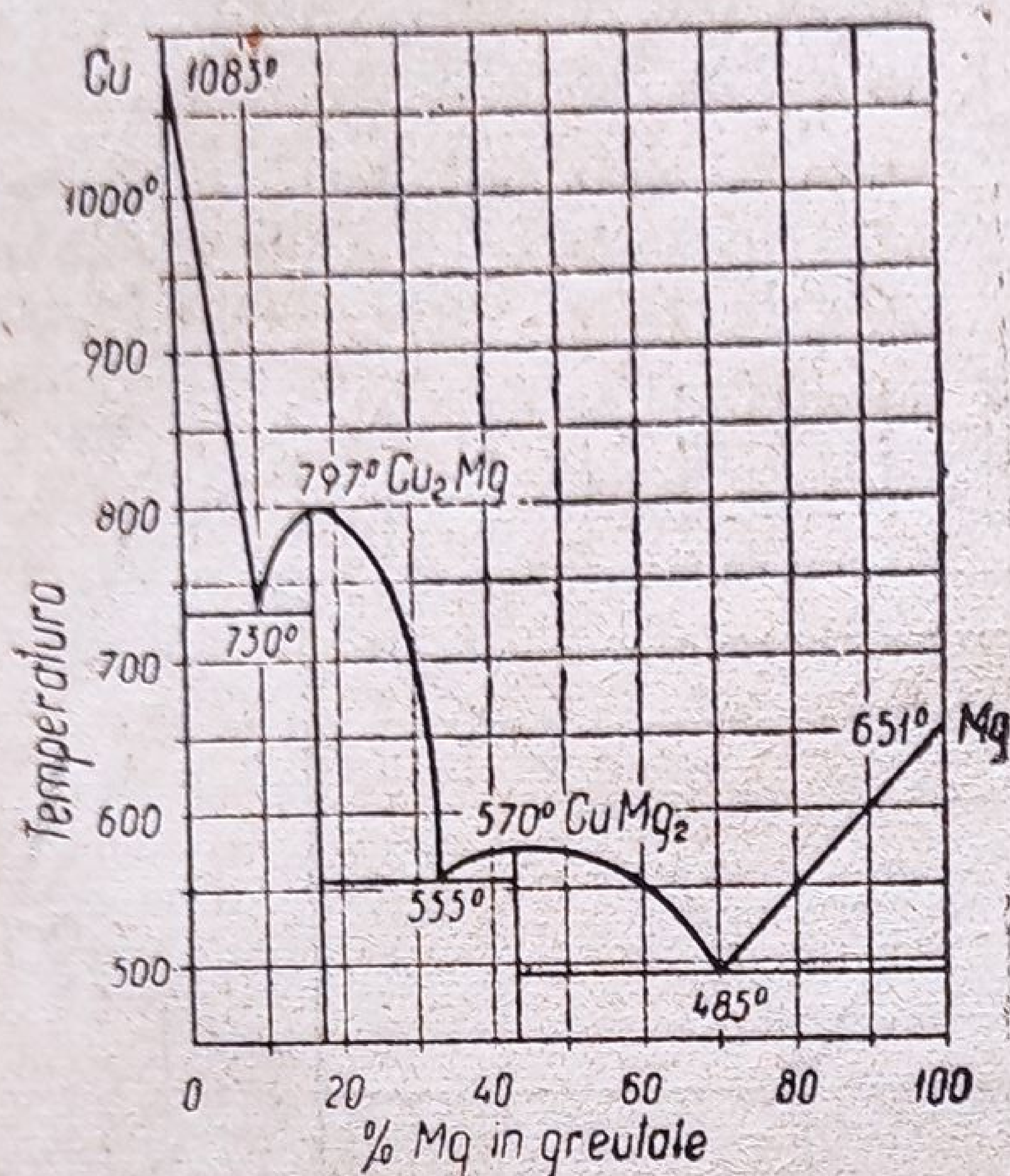


Fig. 267. — Diagrama de topire a sistemului Cu — Mg.

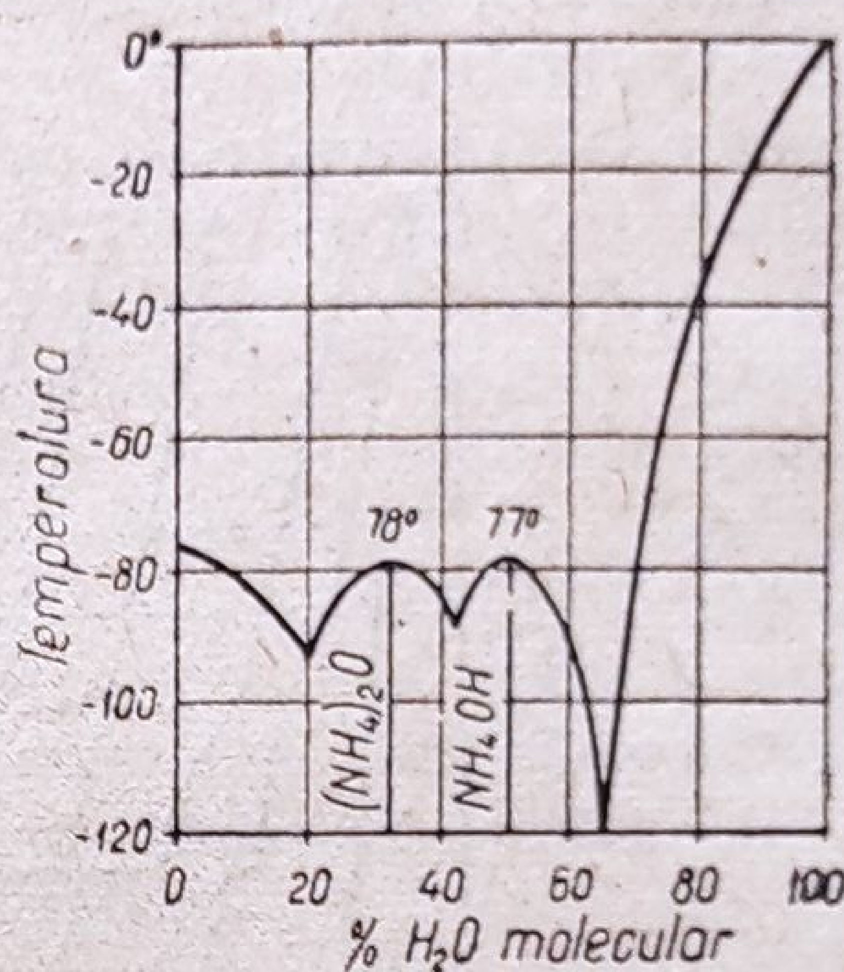


Fig. 268. — Diagrama de solvare a sistemului NH_3 — H_2O.

fig. 267 se arată că în sistemul Cu—Mg pot să se formeze două combinații, a doua fiind mai puțin stabilă decât prima. In acest caz diagrama completă parcă ar reprezenta o combinație de trei diagrame separate și ar conține trei puncte

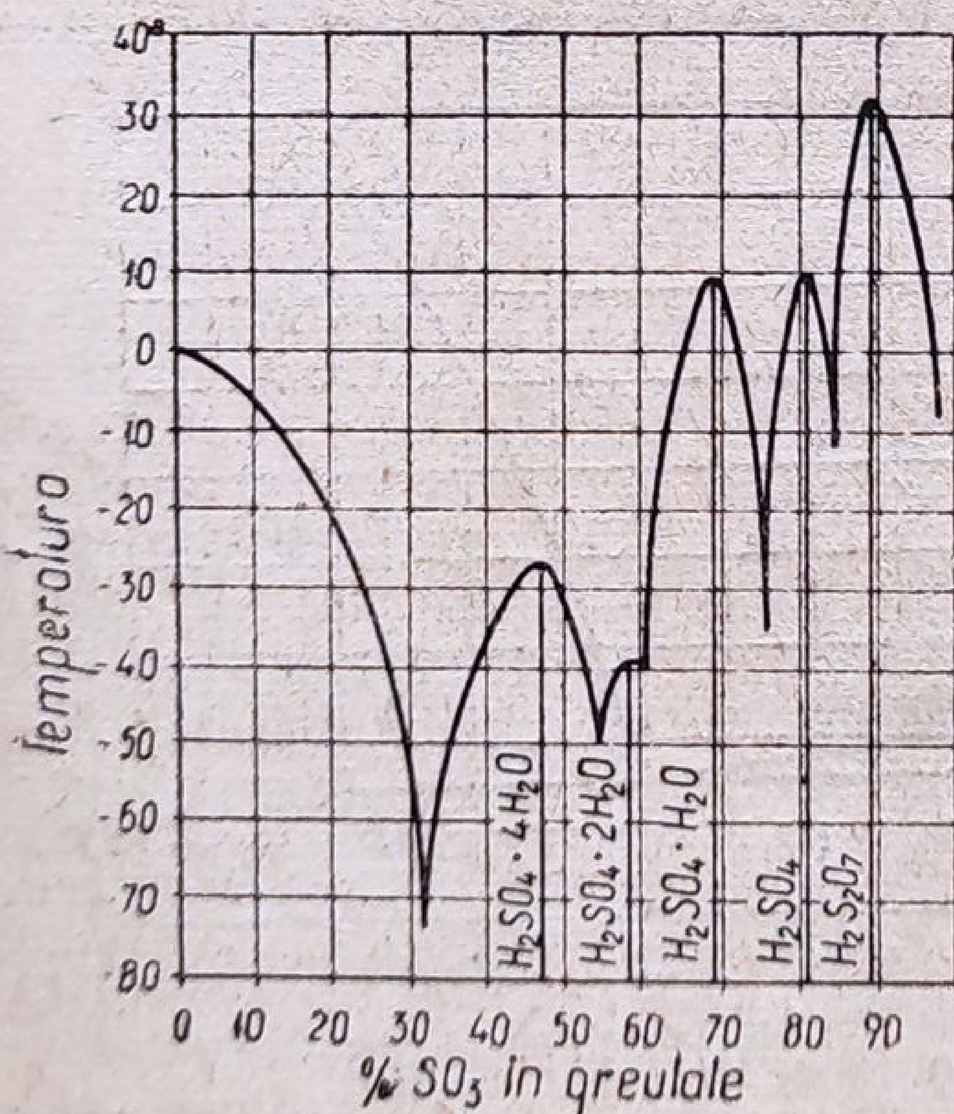


Fig. 269. — Diagrama de solvare a sistemului So_3 — H_2O.

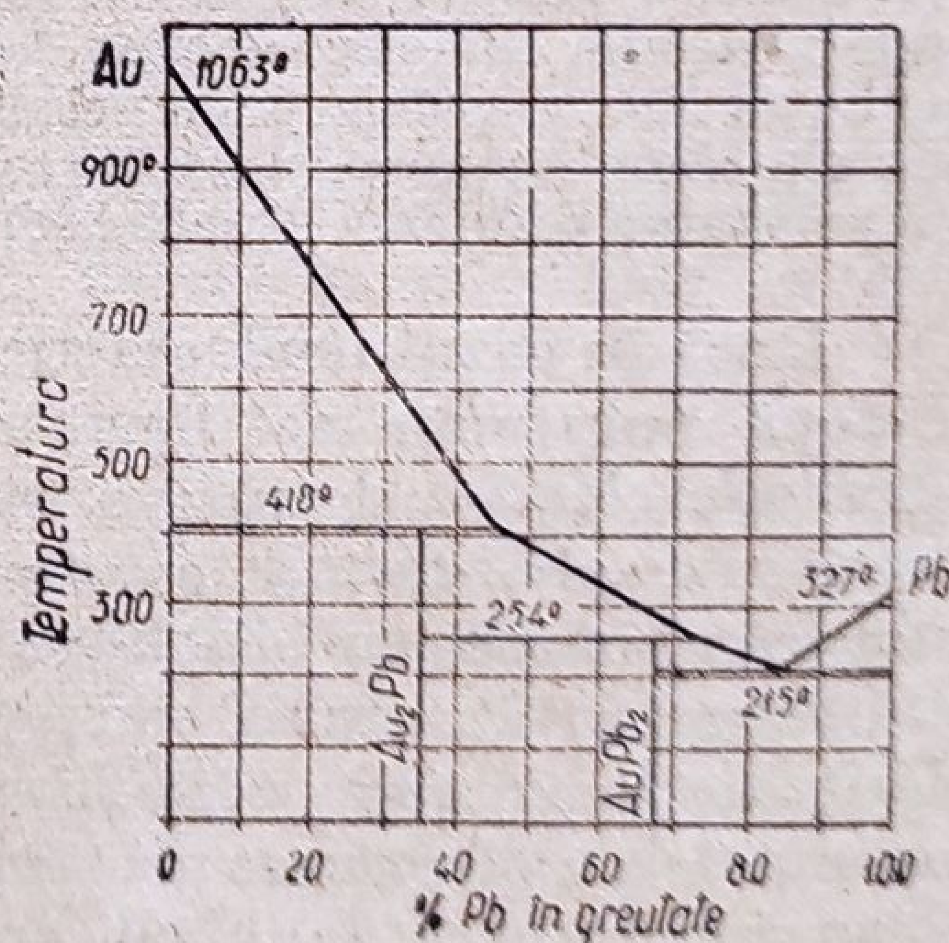


Fig. 270. — Diagrama de topire a sistemului Au — Pb.

eutectice. O astfel de formă o are și diagrama de solvare a sistemului NH_3 — H_2O (fig. 268), iar ceva mai complicată, însă de același tip, este diagrama sistemului SO_3 — H_2O (fig. 269).

Atunci când se formează o combinație chimică puțin stabilă, care se descompune complet înainte de a se fi ajuns la adevărata temperatură de solvare ori de topire (combinație cu un punct de solvare ori de topire incongruent), curba diagramei de topire ori și de solvare prezintă o discontinuitate (*V*, fig. 261). Punctului unde curba este frântă îi corespunde temperatura de descompunere a combinației, a cărei compoziție se poate determina, dacă prelungim ramura inferioară a curbei până la maximul ei. Așa, de exemplu, forma curbelor din sistemul Au—Pb (fig. 270) ne arată că aici are loc formarea a două combinații nestabile ale căror formule simple sunt Au_2Pb și $AuPb_2$. După cum se vede din cele expuse, digramele de topire cât și de solvare ne permit nu numai de a ne da seama de existența unor combinații, ci și de a trage concluzii precise asupra stabilității acestora.

6. O mică deviere dela regulele de mai sus se observă în acele cazuri când ambii componenți ai sistemului nu se amestecă numai în stare lichidă, ci și în stare solidă, formând așa numitele *soluții solide*. Acest fapt are loc când particulele elementare ale componenților se pot amesteca în rețeaua lor cristalină (dând naștere la *cristale mixte*). Din cauza unui astfel de amestec, fiecare cristal conține în același timp particulele ambilor componenți, iar faza solidă nu mai prezintă un sistem eterogen (ca în cazul eutecticii), ci un sistem *omogen*.

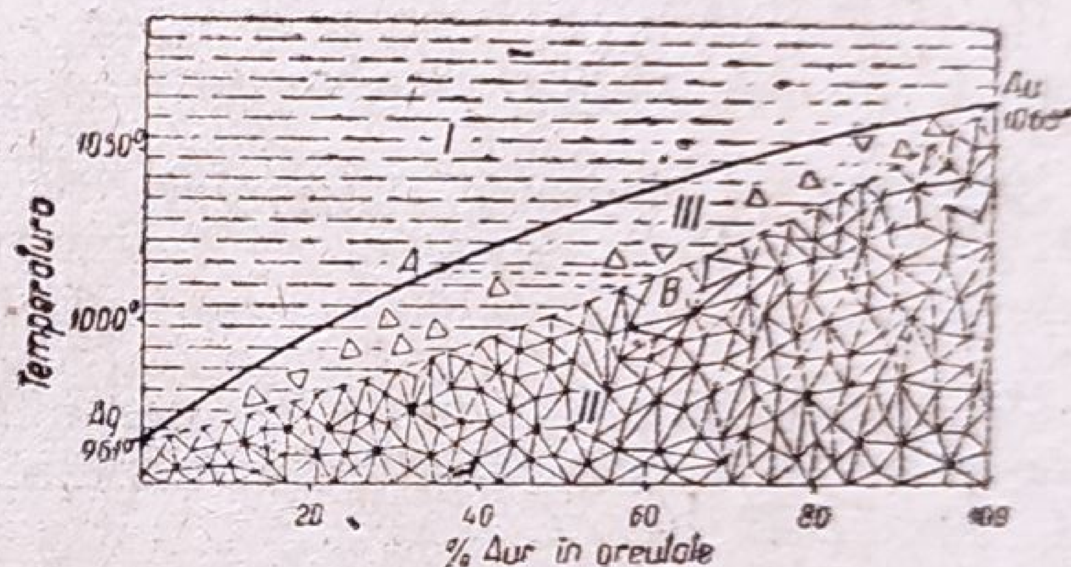


Fig. 271. — Diagrama de topire a sistemului Ag — Au.

Aici întâlnim un amănunt interesant prin faptul că în diagrama de topire ori de solvare a soluțiilor solide, curba concentrațiilor de solidificare a lichidului cât și aceea de topire a fazei solide (de aceeași compoziție), nu coincid. Din cauza aceasta avem două curbe pe această diagramă : *curba de solidificare* și *curba de topire*. Ultima este de cele mai multe ori punctată.

Drept unul din cele mai clare exemple de formări complicate ale soluțiilor solide, ne poate servi sistemul Ag — Au (fig. 271). Porțiunea *I* de pe diagramă corespunde aliajului lichid, *II* soluției solide, *III* coexistenței aliajului lichid și a cristalelor mixte. Dacă ținem seama de compoziția totală a amestecului și de temperaturile ce corespund porțiunii *III*, compoziția aliajului lichid va corespunde întotdeauna cu punctele de pe curba de solidificare, iar compoziția cristalelor mixte cu punctele de pe curba de topire. Dacă răcim, de exemplu, aliajul care conține 40% Au, atunci la o temperatură care corespunde punctului *A* din acest aliaj încep să se formeze cristale mixte, a căror primă porțiune conține 60% Au (punctul *B*). Incălzită iarăși până la temperatura punctului *B*, soluția solidă ce conține 60% Au începe să se topească și primele porțiuni de lichid conțin 40% Au (punctul *A*). Astfel în procesul de topire sau de solidificare, compoziția fazelor lichide și solide se schimbă mereu. Interesant de remarcat este faptul că conductibilitatea electrică și aceea calorică ale unei soluții solide formate din 2 metale sunt, de obicei mai mici, iar duritatea este mai mare decât valorile respective ale fiecărui component luat în parte.

7. Unul din cele mai caracteristice cazuri de sisteme în care componenții nu se amestecă complet în faza solidă, se poate vedea în fig. 272 și în fig. 273. Din prima diagramă se poate vedea că la o temperatură de 1328° compoziția cristalelor mixte are un punct de discontinuitate și aliajul lichid care corespunde punctului *A* se găsește într'un *echilibru concomitent* cu 2 soluții solide diferite, a căror compoziție corespunde punctelor *B* și *C*. In fig. 273 este redat exemplul unui tip de diagrame de topire, care se pot întâlni foarte des. Ca și în cazul precedent, aliajul lichid din punctul *A* formează în același timp cristalele mixte ce au două compoziții diferite, corespunzătoare punctelor *B* și *C*. Porțiunea *I* de pe diagramă este ocupată de aliajul lichid, *II* de soluția solidă α (Na $\gg$ K), *III* de soluția solidă β (K $\gg$ Na), *IV* de amestecul α și de aliajul lichid, *V* de amestecul β și de aliajul lichid, *VI* de amestecul α și β. Soluții solide care să aibă o compoziție medie între α și β nu se formează în acest sistem.

8. Pentru concretizarea compoziţiei unui sistem format din *trei* componenţi, ne folosim de cele mai multe ori de *triunghiul lui Gibbs*, redat în fig. 274. Vârfurile acestui triunghiu echilateral sunt ocupate de substanţele pure A, B şi C. Fiecare înălţime a triunghiului se consideră egală cu 100, iar fracţiunile din înălţimi exprimă conţinutul în procente din vârfuri al amestecului respectiv. Astfel fiecărui punct din diagramă îi corespunde

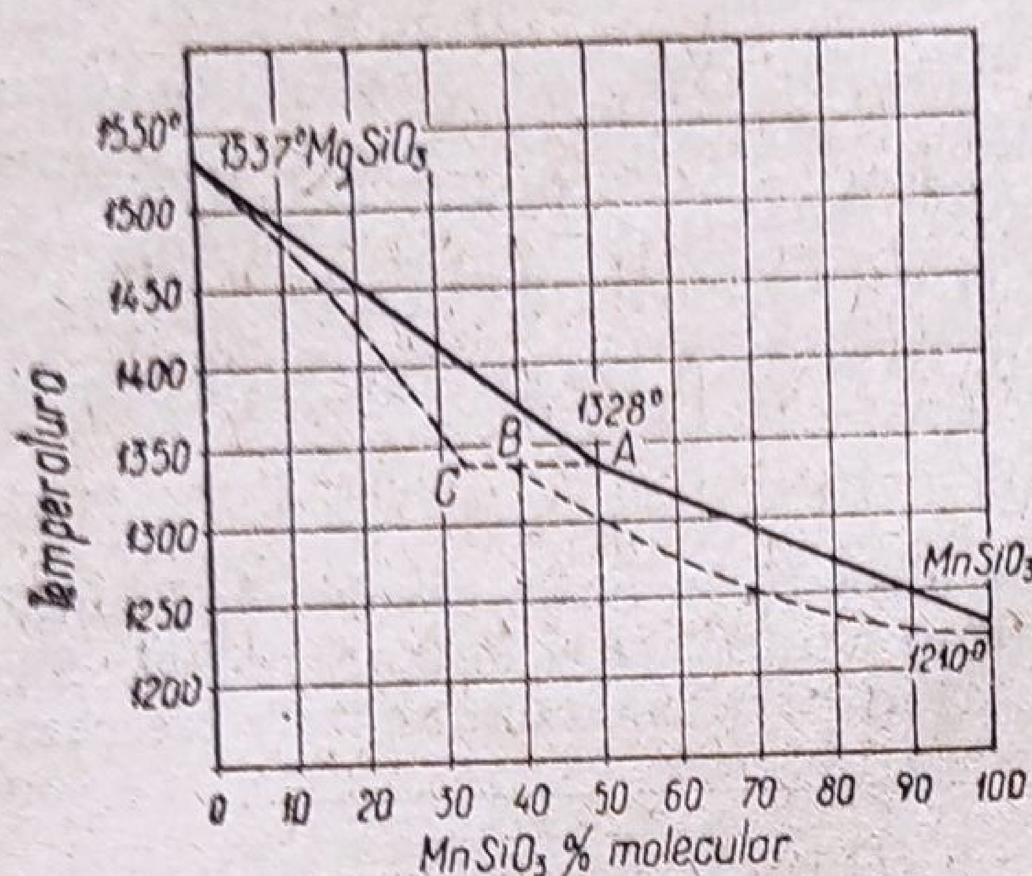


Fig. 272. — Diagrama sistemului $MgSiO_3 - MnSiO_3$.

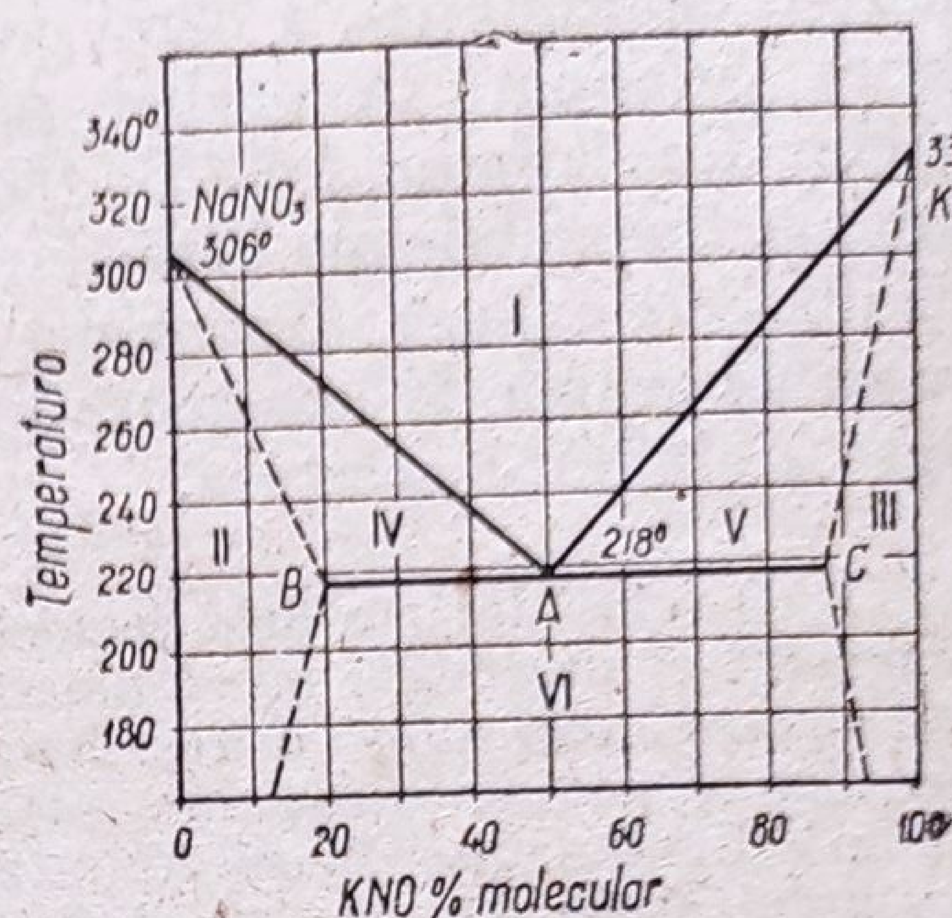


Fig. 273. — Diagrama sistemului $NaNO_3 - KNO_3$.

o compoziţie bine determinată, corespunzătoare lungimii perpendiculare coborîte din acest punct pe fiecare din laturile triunghiului. Aşa, de exemplu, pentru punctul x avem : 50% A, 30% B şi 20% C.

Valorile proprietăţilor unui astfel de sistem pot fi exprimate (într'o scară arbitrară) pe drepte perpendiculare pe planul diagramei de compoziţie. Astfel obţinem pentru un

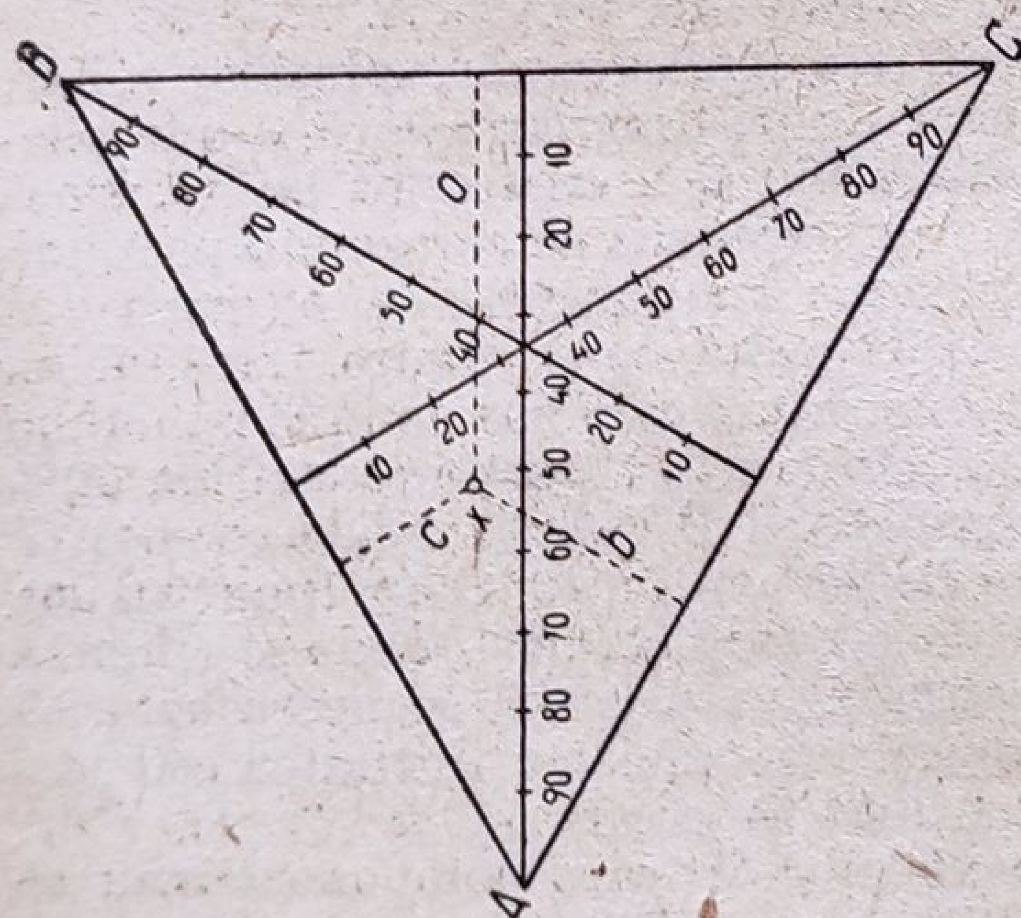


Fig. 274. — Triunghiul lui Gibbs.

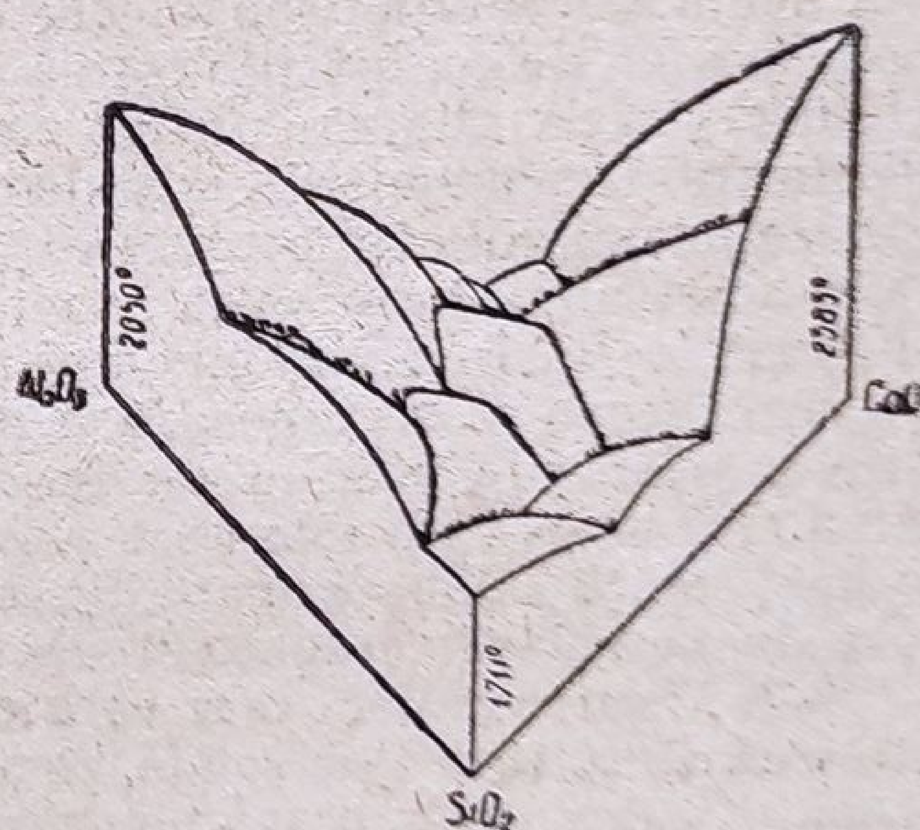


Fig. 275. — Diagrama de topire a sistemului $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

sistem format din trei componenţi, o diagramă în spaţiu, denumită diagrama compoziţie-proprietate. O astfel de diagramă în spaţiu este redată în fig. 275, unde se arată diagrama de topire a sistemului $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, care reprezintă o importanţă practică foarte mare. Pentru a putea fi construită, această diagramă a necesitat determinarea experimentală a aproximativ 7000 puncte.

Istoricul analizei fizico-chimice ne aduce o confirmare foarte concretă a adevărului că stimulentul principal al desvoltării științei îl constitue însuși faptul că cerințele practice ale activității omului devin din ce în ce mai mari. Apariția metodicii pentru una din ramurile ei cele mai vechi — analiza termică — se datorește influenței cerințelor metalurgiei. Mai târziu această metodică a fost întrebuințată la rezolvarea unei serii de probleme ce privesc industria silicaților, cea chimică, etc. Necesitățile practice ale acestor probleme au determinat pe cercetători să desvolte metodele vechi și să elaboreze altele noi, care fapt, la rândul său, a determinat apariția unor lucrări științifice „ pur teoretice ". Pe de altă parte, rezolvând unele probleme tehnice, analiza fizico-chimică ne-a dat și continuă să ne pună la îndemână un bogat material, deosebit de important pentru teorie, ca de exemplu cel privitor la problemele diferitelor tipuri de combinații dintre metale, ori despre compoziția și stabilitatea compușilor complecși, etc., iar în domeniul chimiei, despre compunerea diferitelor minerale și în acel al geologiei despre formarea de roce din magme topite.

§ 4. **Subgrupa galiului**. Spre deosebire de aluminiu, Ga, In ș Tl fac parte din elementele relativ puțin răspândite, conținutul fiecăruia din aceste elemente în scoarța pământească descrescând în direcția Ga($4 \cdot 10^{-4}$ %) — In($2 \cdot 10^{-5}$ %)— Tl($8 \cdot 10^{-7}$ %). Toate aceste trei elemente sunt foarte împrăștiate, iar minerale bogate în Ga, In și Tl nu se cunosc. Dimpotrivă, numeroase minereuri de alte metale ca de exemplu de Zn conțin combinațiile acestor elemente sub formă de urme. Ga, In și Tl se obțin din produsele secundare ce se formează la prelucrarea unor atari minereuri.

1. Toate aceste trei elemente au fost descoperite cu ajutorul spectroscopului : taliul de către Crookes în anul 1861, indiul de către Reich și Richter în anul 1863, și galiul de către Lecoq de Boisbaudran în anul 1875.

2. Pentru a obține Ga, In și Tl în stare liberă, se recurge fie la metoda electrolizei soluțiilor sărurilor lor sau la încălzirea până la incandescență într'un curent de hidrogen a oxizilor lor. Până în prezent o oarecare desvoltare a atins-o numai producția indiului și taliului. Materia primă principală pentru obținerea lor, constă din pulberea obținută prin arderea minereurilor sulfuroase ale unor metale oarecare. Taliul se găsește de multe ori în noroiul camerelor de plumb (ceea ce se aruncă) în industria acidului sulfuric. Producția anuală mondială a fiecăruia din aceste metale nu întrece câteva tone. Producția anuală mondială a galiului nu se ridică la mai mult de câteva zeci de kilograme, materia primă principală fiind constituită din produsele secundare obținute la prelucrarea minereurilor de zinc. Cantități mai importante de galiu (până la 1,5%) au fost identificate în cenușa unor cărbuni de pământ.

In stare liberă, aceste elemente sunt metale de coloare albă-argintie. Din punct de vedere al durității, galiul se aseamănă cu plumbul, iar indiul și taliul sunt și mai moi. Iată și constantele lor fizice cele mai importante :

Proprietate	Ga	In	Tl
Densitatea	5,9	7,3	11,9
Temperatura de topire (°C)	30	156	303
Temperatura de fierbere (°C)	2000	2100	1460
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	2	11	5

Galiul are o proprietate foarte particulară : topit, nu se solidifică multă vreme prin răcire. Această proprietate care este în legătură cu faptul că galiul are un punct de fierbere foarte înalt, determină o întrebuințare foarte largă a acestui element : el este un material foarte prețios pentru termometrele de temperaturi înalte și înlocuește mercurul la măsurarea presiunilor foarte scăzute.

3. Rețeaua spațială a cristalelor de galiu metalic nu este formată din atomi separați (cum este cazul la metale), ci din *molecule biatomice*. Avem astfel un exemplu foarte interesant de coexistență a structurii moleculare cu cea metalică (III, § 7). Cu toate că galiul se aseamănă după aspectul său cu mercurul, galiul în stare lichidă nu se amestecă practic deloc cu acest din urmă metal. Spre deosebire de mercur, galiul nu formează amalgame cu metalele alcaline.

4. Indiul este metalul ideal (din punct de vedere optic), pentru fabricarea oglinzilor, deoarece el reflectă undele luminoase cât mai uniform, unde ce corespund tuturor colorilor spectrului. Un aliaj de 18,1% In cu 41% Bi, 22,1% Pb, 10,6% Sn și 8,2% Cd se topește la o temperatură foarte joasă (punct de topire 47°). Indiul se mai întrebuințează la confecționarea ecranelor fluorescente și la fabricarea aliajelor de bună calitate pentru cusineți.

5. Taliul metalic se întrebuințează mai ales pentru aliare cu staniu și plumb, aliaje care sunt deosebit de rezistente la acizi. Un astfel de aliaj, compus din 70% Pb, 20% Sn și 10% Tl rezistă bine la acțiunea unui amestec de acid sulfuric, clorhidric și azotic. Celula fotoelectrică care conține oxisulfură de taliu, este extrem de sensibilă față de razele infraroșii invizibile, a căror sursă o constitue orice obiect încălzit. Această proprietate a taliului are o mare importanță pentru tehnica de război.

In aer uscat, la temperaturi obișnuite galiul și indiul rămân neschimbați în timp ce taliul se acoperă de o pojghiță cenușie de oxid, care apără metalul de o oxidare mai înaintată, însă nu în acelaşi grad ca în cazul aluminiului. La încălzire puternică toate aceste trei elemente și în deosebi Tl se combină energic cu oxigenul și sulful. Cu clorul și bromul, ele reacționează chiar la temperaturi obișnuite, în timp ce cu iodul reacționează numai atunci când sunt încălzite.

Valența caracteristică pentru galiu și indiu este egală cu *trei*. In afară de aceasta, se mai cunosc derivați puțin stabili ai acestor elemente luate ca *mono-* și *bivalente*. Taliul dă naștere la două serii de compuși în care este *tri*-și *monovalent*. Ca și în cazul plumbului, valența inferioară a taliului este cea mai caracteristică pentru acest element. Toate aceste trei elemente se întrebuințează în medicină.

6. In raport cu apa, numai galiul este absolut stabil ; indiul și mai ales taliul se distrug în prezența aerului sub influența apei începând dela suprafață. O comportare analoagă o au aceste metale și față de acidul azotic, cu care galiul nu reacționează decât foarte încet, în timp ce taliul reacționează foarte energic. Dimpotrivă, acidul sulfuric și mai ales acidul clorhidric disolvă ușor Ga și In, în timp ce Tl reacționează cu aceștia cu mult mai încet (din cauză că se formează la suprafața acestui metal un strat de sare greu solubilă). Soluțiile de baze puternice disolvă ușor galiul, nu reacționează decât încet cu indiul și nu reacționează deloc cu taliul. Galiul se mai disolvă sensibil în NH_4OH. In seria lui Volta, galiul este situat între Zn și Fe, iar indiul și taliul între Fe și Sn. Compușii volatili ai In și Tl colorează flacăra în colori caracteristice : In în albastru violet, Tl în verde viu.

7. In cele de mai jos sunt date căldurile de formare a unor combinații de Ga, In și Tl ca trivalenți (kcal/g echivalent)

Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3	$InCl_3$	$InBr_3$	InJ_3	$TlCl_3$
43	40	20	43	32	28	27

8. In cantități mai mult sau mai puțin importante, compușii galiului, indiului și taliului sunt foarte otrăvitori. Organismul are absolută nevoie, în activitatea sa normală, de cantități mici de galiu. S'a stabilit că eficacitatea acțiunii fiziologice a preparatelor pe bază de galiu, întrece cu mult pe aceea a preparatelor de mercur și arsen. Derivații indiului au, după toate probabilitățile, o acțiune binefăcătoare în cazul bolii somnului. In cantități mici, compușii lui stimulează creșterea părului, ceea ce poate să aibă urmări interesante în zootehnie. Sărurile de taliu ingerate în cantități mici, au, din contră, o acțiune distrugătoare asupra părului, făcându-l să cadă, ceea ce este foarte important pentru unele boli de piele. Pe această proprietate fiziologică a sărurilor de taliu se bazează întrebuințarea lor atunci când vrem să obținem lâna de pe oi fără să le tundem. Preparatele cu conținut de taliu au o acțiune distrugătoare asupra șoarecilor și șobolanilor. Sărurile de taliu mai intră în compoziția unor substanțe luminiscente, mărind astfel durata luminiscenții acestora.

In combinație cu oxigenul, Ga și In formează oxizi de tipul E_2O_3. In condiții obișnuite, taliul formează un amestec de Tl_2O_3 și Tl_2O, iar la temperaturi înalte se transformă numai în Tl_2O. El poate fi oxidat numai în Tl_2O_3, dacă este încălzit în atmosferă de oxigen sau sub acțiunea ozonului.

Oxizii de galiu și analogii lui — Ga_2O_3, de culoare albă, oxidul galben In_2O_3 cât și Tl_2O_3 de culoare brună — nu sunt practic solubili în apă, iar hidroxizii lor nu se pot obține decât în sărurile acestora. Ei se prezintă sub formă de precipitate gelatinoase, practic insolubile în apă, însă ușor solubile în acizi. Hidroxizii de Ga și In, de culoare albă, se disolvă de asemenea în soluții de baze puternice. Ei au deci un caracter net *amfoter*. $In(OH)_3$ se aseamănă în această privință cu $Al(OH)_3$, în timp ce $Ga(OH)_3$ se caracterizează prin proprietăți acide mai pronunțate. Astfel în afară de soluțiile bazelor tari, îl disolvă și soluțiile concentrate de $NH_4OH \cdot Tl(OH)_3$ care este de culoare roșu-brun și nu este aproape deloc solubil în baze.

Ionii de $Ga^{\cdots}$ și $In^{\cdots}$ sunt incolori, pe când ionul de $Tl^{\cdots}$ este slab colorat în galben. Sărurile cu acizii tari sunt ușor solubile în apă, în care hidrolizează destul de puternic și de aceea soluțiile lor au o reacție acidă. Acest fapt se referă și mai mult la sărurile solubile ale acizilor slabi, dintre care multe hidrolizează practic aproape complet. Deoarece taliul trivalent se transformă ușor în monovalent, sărurile de $Tl^{\cdots}$ au proprietăți oxidante destul de sensibile.

9. Solubilitatea oxizilor de tipul E_2O_3 în acizi crește în direcția Ga — Tl. In același sens are loc o scădere a stabilității legăturii dintre acest element și oxigen: Ga_2O_3 se topește la 1740°, fără a se descompune, în timp ce Tl_2O_3 începe să elimine oxigen chiar în jurul temperaturii de 90°. Cu toate acestea, numai la temperaturi cu mult mai înalte, acest oxid se transformă complet în Tl_2O, fapt condiționat după toate probabilitățile de formarea unor oxizi micști de taliu, care ar fi deci compuși intermediari de tipul peroxidului de plumb și al miniului de plumb.

10. Ușurința de a elibera o moleculă de apă crește pentru hidroxizi în direcția Ga — Tl. In timp ce $Ga(OH)_3$ se poate deshidrata complet numai prin calcinare, $Tl(OH)_3$ se transformă în Tl_2O_3 chiar când fierbe în lichidul din care a luat naștere.

11. Pentru constantele de disociere K_2 și K_3 ale hidroxidului de galiu, $Ga(OH)_3$, au fost determinate următoarele valori după caracterul acid și bazic:

$$H_3GaO_3 \qquad K_2 = 5 \cdot 10^{-11} \qquad K_3 = 2 \cdot 10^{-12}$$
$$Ga(OH)_3 \qquad K_2 = 2 \cdot 10^{-11} \qquad K_3 = 4 \cdot 10^{-12}$$

Astfel se vede că hidroxidul de galiu este un electrolit care prezintă un caz perfect amfoter.

12. Sărurile halogenate ale ionilor de $Ga^{\cdots}$ $In^{\cdots}$ și $Tl^{\cdots}$ (în afară de cele de fluor, care aproape că nu sunt deloc studiate), se aseamănă în genere foarte mult cu sărurile respective de $Al^{\cdots}$. Toate aceste săruri se topesc relativ ușor și se disolvă ușor în apă. Dintre acestea sunt colorate în galben numai GaJ_3, InJ_3 și $TlBr_3$, iar TlJ_3 în negru. $GaCl_3$ anhidru

fumegă în aer umed ca şi $AlCl_3$. Halogenurile indiului sublimează atunci când sunt încălzite şi astfel temperaturile de topire ale acestor săruri se pot determina numai sub presiune. Acelaşi lucru se întâmplă şi cu GaF_3.

Punctele de topire şi de fierbere ale unora dintre halogenurile de mai sus, sunt date în următoarele rânduri :

Substanţa	GaF_3	$GaCl_3$	$GaBr_3$	GaJ_3	$InCl_3$	$InBr_3$	InJ_3	$TlCl_3$
Temperatura de topire (C°)	> 1000	77	122	212	586	436	210	25
Temperatura de fierbere (C°)	950	200	279	346	498	371	—	—

Tendinţa de dimerizare conform schemei : $2\,GaHal_3 \rightarrow Ga_2Hal_6$ este mai puţin accentuată decât la halogenurile de aluminiu, căldurile respective fiind : 21 kcal pentru clorură, 18,5 kcal pentru bromură şi 11 kcal pentru iodură. In jurul punctelor de fierbere, părţile disociate se ridică respectiv numeric la : 2%, 30% şi 87%. Cercetarea structurilor spaţiale ale formelor dimere privitor la halogenurile de galiu şi indiu, au arătat că acestea sunt analoage structurii halogenurilor de aluminiu arătate în fig. 251.

Ca şi sarea halogenată de Al (însă toate într'o măsură mai mică), halogenurile de $Ga^{\cdots}$ şi ale analogilor săi intră destul de uşor în reacţii de adiţie. Cristalele lor hidratate corespund tipului $EHal_3 \cdot 6\,H_2O$, iar cu sărurile halogenate ale unor alte metale ele formează compuşi complecşi, mai ales de tipul $M_3[EHal_6]$ (în care Hal = F sau Cl), cât şi $M[EHal_4]$ (în care Hal = Br sau J). Unele dintre acestea sunt foarte stabile. Aşa, de exemplu, $NH_4[GaCl_4]$, care este un corp cristalin incolor, nu suferă nicio transformare atunci când este încălzit sub vacuum până la 200° şi se disolvă în apă fără a hidroliza în mod simţitor.

13. Spre deosebire de Ga şi In, Tl atunci când este dizolvat în acizi, dă naştere la săruri în care ionul $Tl^{\cdot}$ este monovalent. Triclorura de taliu se obţine prin acţiunea apei de clor asupra TlCl şi poate fi separată din soluţie sub formă de cristale hidratate, având compoziţia $TlCl_3 \cdot 4\,H_2O$. Din soluţiile sale în alcool şi eter, $TlCl_3$ poate fi obţinută sub formă de cristale mari incolore, a căror compoziţie este $TlCl_3 \cdot C_2H_5OH$ sau respectiv $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Anhidră, $TlCl_3$, se combină uşor cu amoniacul, formând amoniacatul $TlCl_3 \cdot 3\,NH_3$. In afară de sărurile complexe cu halogenurile metalelor alcaline, s'a obţinut pentru acest element şi acidul complex $HTlCl_4 \cdot 3\,H_2O$, care cristalizează sub formă de ace foarte subţiri din soluţiile de $TlCl_3$ ce conţin un mare exces de HCl. Prin acţiunea apei de clor asupra lui TlBr sau a apei de brom asupra TlCl, se pot obţine halogenuri mixte $TlBrCl_2 \cdot 4\,H_2O$ şi $TlClBr_2 \cdot 4\,H_2O$. Stabilitatea halogenurilor de taliu trivalent scade repede în direcţia Cl—Br—J.

14. *Sulfaţii* de $Ga^{\cdots}$ şi analogii lui sunt incolori şi se disolvă uşor în apă. Ca şi sulfatul de $Al^{\cdots}$, sulfatul de galiu se obţine de obicei sub formă de cristale hidratate : $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Sulfatul de indiu se obţine din soluţiile lui neutre cu 9 H_2O, iar în cazul unui exces de acid sulfuric se formează acidul complex $HIn(SO_4)_3 \cdot 3^1/_2\,H_2O$. Taliul dă naştere şi el unui cristal hidratat, asemănător din punct de vedere al compoziţiei $HTl(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$. Cu sulfaţii unor metale monovalente, sulfaţii de $Ga^{\cdots}$ şi analogii lui formează uşor compuşi complecşi mai ales de tipul $ME(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ şi $ME(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$. Pentru $Ga^{\cdots}$ este cu mult mai caracteristic primul tip (tipul alaunilor), iar pentru $In^{\cdots}$ numărul moleculelor de apă de cristalizare depinde mult de natura metalului monovalent (M), iar taliul nu formează în genere compuşi de tipul alaunilor. Ca şi alaunii de aluminiu, toate aceste săruri complexe se descompun în soluţii diluate aproape complet în ionii lor respectivi.

15. *Azotaţii* incolori de $Ga^{\cdots}$, $In^{\cdots}$ şi $Tl^{\cdots}$ se pot obţine din soluţiile lor sub formă de cristale hidratate ($In^{\cdots}$ de obiceiu cu 4,5 H_2O, $Tl^{\cdots}$ cu 3 H_2O). Acesta din urmă este delicvescent, fiind lesne solubil în apă. Azotatul de taliu se formează cu azotaţii metalelor alcaline compuşi complecşi de tipul $M_2[Tl(NO_3)_5]$. Un astfel de compus îl formează şi $In(NO_3)_3$ cu NH_4NO_3.

16. Dintre derivaţii cu *sulf* ai galiului şi analogilor săi, Ga_2S_3 este o substanţă cristalină, de coloare galbenă, având densitatea 3,5. El se topeşte la 1255° şi se descompune în apă chiar la rece. Dimpotrivă, In_2S_3 (temperatura de topire 1050°) nu numai că nu se descompune în apă, dar nu se descompune nici în acizi diluaţi. Datorită acestui fapt, el poate fi obţinut prin trecerea unui curent de H_2S printr'o soluţie slab acidulată de săruri de $In^{\cdots}$. La început In_2S_3 formează un precipitat galben, uşor solubil în acid azotic. Printr'o fierbere mai îndelungată cu acizi diluaţi, el trece într'o stare mai stabilă, de coloare roşie, care este greu solubilă în acid azotic. Această din urmă modificare se poate obţine şi prin combinarea directă a indiului cu sulful, prin încălzire. Cu sulfurile metalelor alcaline, In_2S_3

formează tiosăruri. Dintre acestea au putut fi obținute în stare solidă $NaInS_2 \cdot H_2O$, de coloare albă și $KInS_2$, de coloare roșie.

Prin încălzirea In_2S_3 într'un curent de hidrogen, se formează *sulfura indiului monovalent*, de coloare neagră. Dacă încălzim In_2S într'o atmosferă de hidrogen sulfurat, obținem din nou In_2S_3. La temperaturi înalte are deci loc următorul echilibru:



$$In_2S_3 + 2\,H_2 \rightleftarrows In_2S + 2\,H_2S$$

In acizii diluați, In_2S (temperatura de topire 653°) se descompune formând In_2S_3 de coloare roșie.

17. Sulfura taliului trivalent (temperatura de topire 260°), poate fi obținută numai prin metoda uscată. Aceasta este de coloare neagră, insolubilă în apă și în acizii diluați. Prin reacția dintre H_2S și sărurile $Tl^{\cdots}$, ultimele se reduc conform ecuației:



$$2\,Tl^{\cdots} + 3\,H_2S = Tl_2S + 2\,S + 6\,H^{\cdot}$$

Tl_2S neagră (temperatura de topire 443°) care se formează în urma acestei reacții, se poate prepara și prin acțiunea sulfurii de amoniu (sau a H_2S într'un mediu acid foarte slab), asupra sărurilor taliului monovalent. Se cunoaște de asemenea *polisulfura* de taliu, Tl_2S_5, de coloare neagră, ca analog polisulfurilor metalelor alcaline.

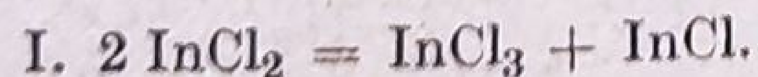
18. *Azotura* de galiu trivalent (GaN) se poate obține cu ajutorul reacției dintre galiu și amoniac la 900°. Aceasta este o pulbere cenușie închisă, insolubilă în apă și în acizi. InN, de coloare neagră, se obține prin încălzirea Na_3InF_6 în atmosferă de amoniac la o temperatură de 600°.

19. *Hidrura* de galiu dimeră (Ga_2H_6), care este analogul diboranului, se poate obține numai printr'o metodă indirectă destul de complicată. Ea este un lichid incolor, care se solidifică la — 21° și fierbe la 139°. Descompunerea ei în elemente începe peste 130°. S'a putut obține de asemenea *hidrura de galiu și de litiu* ($LiGaH_4$), analog al hidrurii de bor (§ 1, 31) și al hidrurii de aluminiu (§ 2, 38).

20. Dintre combinațiile *galiului bivalent*, cea mai bine studiată este *clorura*, care se poate obține prin încălzirea $GaCl_3$ cu galiul metalic. Cristalele incolore de $GaCl_2$ se topesc la 170°, iar lichidul care se formează poate să fie păstrat la temperaturi obișnuite, timp îndelungat, fără ca să înceapă cristalizarea. Spre deosebire de triclorura de galiu, $GaCl_2$ lichid este un bun conducător de electricitate. El fierbe la cca 535°. La 1000° densitatea vaporilor lui corespunde formulei $GaCl_2$, iar la temperaturi mai înalte începe disocierea. Cu apa, $GaCl_2$ reacționează energic, dând naștere la hidrogen. Deoarece o astfel de reacție are loc și atunci când se diluează cu apă o soluție de Ga metalic într'o cantitate mică de HCl concentrat, este foarte probabil că o astfel de soluție conține de asemenea $GaCl_2$. Se cunoaște de asemenea *sulfura* galiului bivalent (GaS), de coloare galbenă, insolubilă în apă și care se topește la 965°.

21. *Oxidul* de galiu Ga_2O este una din cele mai bine studiate combinații ale *galiului monovalent*. El este de coloare brună închis și se obține prin încălzirea Ga_2O_3 cu galiul metalic. Purificarea lui se face prin distilarea acestui oxid sub vacuum la 500°. Reacționând cu acidul sulfuric, acest oxid de galiu reduce acidul în parte, dând naștere la H_2S. Se cunoaște de asemenea sulfura de coloare cenușiu închis Ga_2S, care se descompune încet în apă și în acizi diluați chiar la rece.

22. *Clorura indiului bivalent* se obține prin încălzirea In într'un curent de HCl, sub formă de lichid de coloare galbenă, care prin răcire formează cristale incolore (temperatura de topire 235°, temperatura de fierbere 485°). Densitatea vaporilor în intervalul dela 500...700° corespunde formulei $InCl_2$. In apă, biclorura de indiu se descompune în In și $InCl_3$, reacția având 2 etape:



$$\text{I. } 2\,InCl_2 = InCl_3 + InCl.$$



$$\text{II. } 3\,InCl = InCl_3 + 2\,In.$$

In timp ce pentru cazul $InCl_2$, cea de a doua etapă urmează imediat după prima, pentru cazul când apa rece acționează asupra $InBr_2$ (temperatură de fierbere 632°), descompunerea acestuia se oprește la prima etapă, continuând după aceea foarte încet.

Clorura indiului monovalent se poate obține prin trecerea vaporilor de $InCl_2$ peste In încălzit. Aceasta se prezintă sub două stări cristaline: cea galbenă, stabilă la temperatura obișnuită și cea roșie, stabilă la peste 120°. In jurul lui 1100°, densitatea vaporilor corespunde aproximativ formulei InCl, crescând totuși atunci când temperatura se ridică.

In apă, InCl se descompune imediat în $InCl_3$ și In. Iată unele din proprietățile diferitelor cloruri ale indiului :

Substanța	$InCl_3$	$InCl_2$	InCl
Temperatura de formare kcal	129	87	45
Temperatura de topire (°C)	586	235	225
Coloarea — în stare solidă	incol.	incol.	galben
Coloarea — în stare topită	galben	galben brun	roșu închis
Temperatura de fierbere (°C)	498	485	608

Bromura și iodura indiului monovalent au temperaturile de fierbere 662°, respectiv 711°.

In timp ce combinațiile pentru care Ga și In au valențe inferioare nu sunt caracteristice pentru ambele aceste elemente, cele mai caracteristice combinații pentru *taliu* sunt tocmai acelea în care acesta este *monovalent*. De aceea, de exemplu, într'o soluție de sare de Tl···, în prezență de taliu metalic, are loc următoarea reacție : cu sensul complet deplasat spre dreapta :



$$Tl^{\cdots} + 2\,Tl = 3\,Tl^{\cdot}$$

Protoxidul de taliu (Tl_2O) se obține prin combinarea directă a elementelor prin încălzire. El este o pulbere neagră, foarte higroscopică, care se topește la cca 300°. Cu apa, protoxidul de taliu se combină ușor, formând *hidroxidul* de taliu (TlOH) ușor solubil, care prin evaporarea soluției poate da naștere la o masă cristalină de culoare galbenă. Incălzit, TlOH pierde apa și trece în Tl_2O.

Hidroxidul de taliu este o bază puternică. Sărurile lui sunt în majoritate incolore și cristalizează fără apă de cristalizare. Dintre derivații acizilor obișnuiți, clorura (cât și bromura și iodura) este aproape insolubilă în apă, majoritatea celorlalte fiind ușor solubile (fig. 276). Sărurile pe care le formează TlOH cu acizii slabi dau o reacție alcalină în urma hidrolizei de soluție. Sub acțiunea oxidanților puternici (de exemplu apa de clor) taliul monovalent se oxidează până la taliu trivalent.

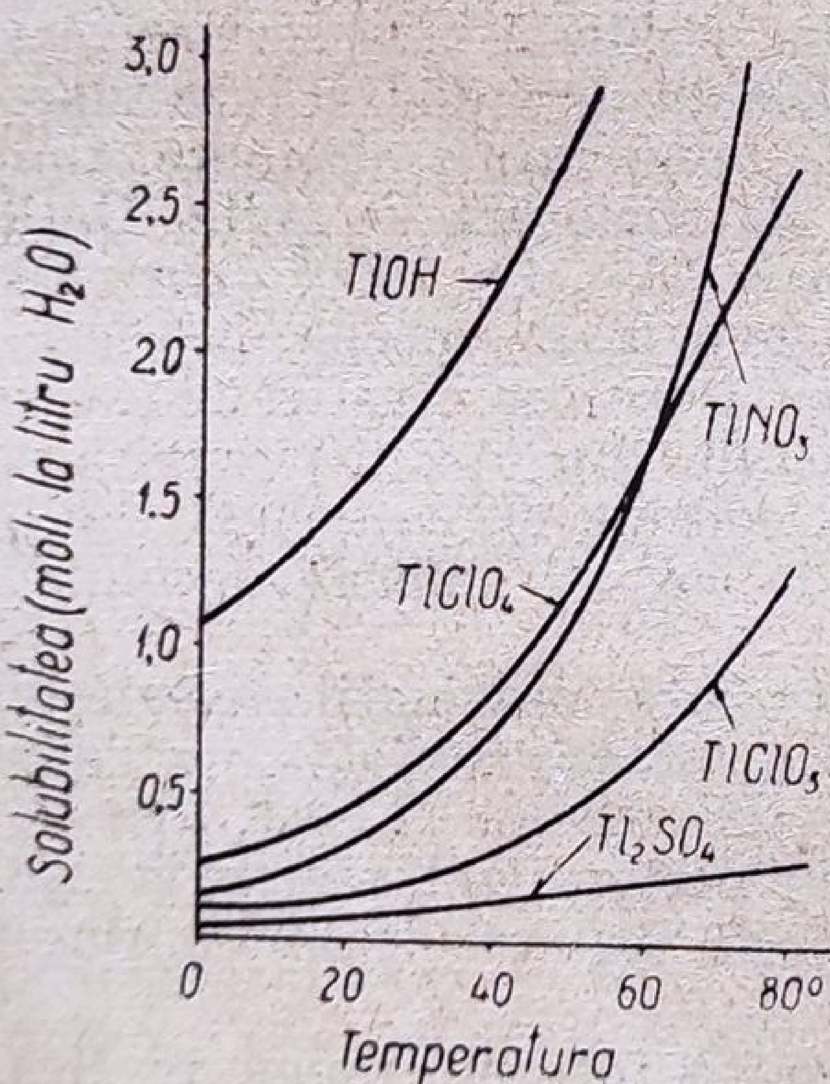


Fig. 276. — Solubilitatea sărurilor de taliu.

23. Iată căldurile de formare a unor compuși ai taliului monovalent (kcal/g echivalent) :

Tl_2O	Tl_2S	Tl_2Se	Tl_2Te	TlF	TlCl	TlBr	TlJ
21	11	9	4	77	49	42	31

24. Mai jos sunt redate cele mai importante proprietăți fizice ale halogenurilor taliului monovalent :

Substanța	TlF	TlCl	TlBr	TlJ
Coloarea	incol.	incol.	gălbui	galben
Temperatura de topire (°C)	327	430	460	440
Temperatura de fierbere (°C)	655	806	815	824
d_{TlHal} în vapori (Å)	—	2,55	2,68	2,87

Pentru TlJ se cunoaște în afară de forma galbenă și cea roșie, care este stabilă peste 168°. La lumină, clorura de taliu devine violetă, din cauza descompunerii treptate în metal și halogen. Sensibili la lumină sunt și alte halogenuri ale taliului monovalent. Spre

deosebire de celelalte halogenuri, *fluorura* de taliu este foarte solubilă în apă. Ionului Tl^+ îi lipsește complet proprietatea de a forma compuși complecși cu amoniacul în soluții apoase.

25. Iată valorile aproximative ale solubilităților unor săruri de taliu monovalent în condiții obișnuite (g sare/100 g H_2O)

Anionul	F'	CN'	ClO_4'	NO_3'	CO_3''	SO_4''	ClO_3'	PO_4'''	BrO_3'	Cl'	SCN'	JO_3'	Br'	J'
Solubilitatea	400	15	12	9	5	5	4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,06	0,04	0,006

Prin încălzire, solubilitatea multor săruri ale taliului crește cu mult. Din cauza solubilității sale reduse, TlJ se întrebuințează în chimia analitică pentru identificarea ionului Tl. Carbonatul de taliu se întrebuințează în industria sticlei pentru fabricarea prismelor și lentilelor cu mare indice de refracție.

26. *Azotura* taliului monovalent (Tl_3N) se obține sub formă de precipitat de coloare neagră prin reacția dintre $TlNO_3$ și KNH_2 în amoniac lichid. Această substanță este foarte nestabilă și se descompune ușor prin explozie, sub influența unor acțiuni exterioare din cele mai diferite (de exemplu în contact cu apa). Venind însă în contact cu vapori de apă, Tl_3N hidrolizează în TlOH și NH_3.

27. Unele săruri complexe, foarte caracteristice pentru taliu, conțin pe acesta ca element mono- și trivalent în același timp. Astfel sunt compușii $Tl(TlHal_4)$, $Tl_3(TlHal_6)$ (în care Hal = Cl sau Br), $Tl_5[TlJ_8]$, $Tl_2[Tl(NO_3)_5]$, etc.

In privința proprietăților chimice, elementele și compușii lor din subgrupa taliului se aseamănă în multe privințe cu subgrupa germaniului. Astfel, pentru Ge și Ga este mai stabilă valența superioară, în timp ce pentru Pb și Tl cea inferioară. Caracterul chimic al hidroxizilor în direcția Ge — Sn — Pb se schimbă aproximativ la fel ca și în direcția Ga — In — Tl. In unele cazuri întâlnim chiar linii de asemănare mai precise, cum ar fi, de exemplu, solubilitatea mică a halogenurilor (Cl, Br, J) plumbului precum și a celor ale taliului. Totuși se păstrează între elementele acestor subgrupe o serie de deosebiri importante (condiționate în parte de valența lor diferită). Așa de exemplu, proprietățile acide ale hidroxizilor de Ga și ale analogilor săi sunt cu mult mai slabe decât la elementele corespunzătoare ale subgrupei germaniului; spre deosebire de PbF_2, fluorura de taliu este foarte solubilă, etc.

§ 5. **Subgrupa scandiului.** In afară de membrii acestei subgrupe — scandiul, ytriul, lantanul și actiniul — în aceasta se pot considera și elementele cu numărul de ordine dela 58 la 71, care constitue familia *lantanidelor*. Acestea vor face subiectul separat al § 6. Conținutul procentual al elementelor din subgrupa scandiului în scoarța pământească este următorul:

Sc	Y	La	Ac
$2 \cdot 10^{-4}$%	$5 \cdot 10^{-4}$%	$2 \cdot 10^{-4}$%	$5 \cdot 10^{-15}$%

1. Mineralele cu conținut principal în scandiu sau în unul din analogii săi, sunt extrem de rare. De obicei, Sc, Y și La (mai ales cei doi din urmă), se întâlnesc amestecate între ele, cât și cu elemente ale familiei lantanidelor, precum și cu zirconiu, hafniu și toriu. Zăcăminte mai importante de astfel de minerale mixte nu se găsesc, decât în foarte puține locuri de pe globul pământesc. Actiniul se găsește sub formă de urme puțin importante (0,06 mg Ac la 1000 kg U) în minereurile de uraniu.

2. Ytriul a fost descoperit de Gadolin în anul 1794, fiind obținut în stare liberă pentru prima oară de către Wöhler în 1828. Lantanul a fost descoperit de către Mosander în 1839, scandiul de către Nilson în 1879, iar actiniul de către Debye în 1899.

3. Elementele acestei subgrupe și compușii lor nu au găsit până acum nicio întrebuințare practică. Spre deosebire de compușii de Sc, Y și La, compușii actiniului nu sunt până acum aproape deloc studiați. Puținele date pe care le avem despre acesta din urmă, indică marea asemănare, din punct de vedere chimic, ce există între acesta și lantan.

Până acum, numai *lantanul* a fost obţinut în stare mai mult sau mai puţin pură prin electroliza triclorurii de lantan topite. Proprietăţile lui sunt destul de bine studiate. El este un metal alb, cu densitatea 6,2 ceva mai dur decât staniul, topindu-se la 826^0 şi fierbând la cca 1800^0. Conductibilitatea electrică a lantanului este de cca 2 ori mai mare decât aceea a mercurului.

Din punct de vedere chimic, lantanul este foarte activ. El descompune încet apa, dând naştere la hidrogen, se disolvă uşor în acizii obişnuiţi, iar la temperaturi ridicate reacţionează energic cu toţi metaloizii tipici. Proprietăţile scandiului şi ytriului sunt, în măsura în care au fost studiate, asemănătoare cu cele ale lantanului. In toate combinaţiile lor, Sc, Y şi La (cât şi probabil Ac) sunt numai *trivalenţi*.

4. In aer uscat, lantanul se acoperă imediat cu un strat albăstrui de oxid, care apără metalul de o oxidare mai accentuată, iar în aer umed, acesta se transformă treptat în hidroxid de coloare albă. In atmosferă de oxigen, lantanul se aprinde la 450° şi arde cu o mare degajare de căldură, până la *oxidul* La_2O_3. In atmosferă de azot, lantanul încălzit la roşu dă naştere *azoturii* de lantan (LaN), de coloare neagră. Aceasta se descompune uşor în apă, formând amoniac. Intr'o atmosferă de clor cât şi în aceea de vapori de brom, lantanul, încălzit în prealabil, arde, dând naştere *halogenurilor* respective $LaHal_3$. Combinarea acestui element cu iodul se produce în mod analog, însă fără incandescenţă. Incălzit la 240° în atmosferă de hidrogen, lantanul formează *hidrura* de lantan (LaH_3) de coloare neagră. Această reacţie este de asemenea exotermică. Hidrogenul este absorbit de către lantan şi la temperaturi obişnuite. Lantanul formează aliaje cu multe metale (mai ales cu Pt). Cu Al în stare topită, el reacţionează foarte energic, dând naştere unui produs de compoziţie $LaAl_4$, stabil în aer şi care cristalizează uşor.

5. Căldurile de formare ale unora dintre combinaţiile scandiului, ytriului şi lantanului sunt date în tabela de mai jos (kcal/echivalent g):

Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	$ScCl_3$	YCl_3	$LaCl_3$	La_2S_3	LaN	LaH_3
68	73	76	67	80	84	59	24	18

6. Pentru probele de Sc şi Y ce au fost studiate (ele conţinând probabil şi unele urme străine), s'au găsit următoarele constante: densităţi: 3,0 şi 5,5, puncte de topire: 1400° şi 1490°, puncte de fierbere: 2400° şi 2500°.

Oxizii de Sc, Y şi La sunt pulberi albe, care se topesc foarte greu. In apă sunt aproape insolubile, însă se combină uşor cu aceasta, dând naştere la hidroxizi [$E(OH_3)$].

Hidroxizii scandiului şi analogii lui sunt aproape insolubili în apă. Toţi au proprietăţi bazice, care sunt destul de slabe pentru $Sc(OH)_3$, însă se intensifică în direcţia Sc — Y — La, astfel încât La $(OH)_3$ este o bază puternică.

Ionii de $Sc^{\cdots}$, $Y^{\cdots}$ şi $La^{\cdots}$ sunt incolori. Dintre sărurile lor, *clorurile*, *nitraţii* şi *acetaţii* se disolvă uşor; dimpotrivă *fluorurile*, *carbonaţii* şi *fosfaţii* se disolvă foarte greu în apă. Solubilitatea *sulfaţilor* descreşte repede în direcţia Sc — La, având caracteristica aceasta că la temperaturi ridicate ea este mai mică decât la rece. Din cauza intensificării repezi a proprietăţilor bazice ale hidroxizilor în direcţia Sc — La, hidroliza sărurilor scade simţitor în aceeaşi direcţie.

7. Oxidul de lantan se topeşte abia la 2320°. Reacţionând cu apa, el degajă o cantitate importantă de căldură. Acelaşi lucru se întâmplă însă într'o măsură mai mică la oxizii de Sc şi Y. Hidroxidul de scandiu se disolvă uşor în soluţiile concentrate bazice (adică mai este încă puţin amfoter), $Y(OH)_3$, dă naştere la o soluţie coloidală atunci când reacţionează cu bazele, din care soluţie precipită după aceea din nou, în timp ce $La(OH)_3$ nu

reacţionează deloc cu bazele. In acizi toţi aceşti 3 hidroxizi se disolvă uşor, formând sărurile respective.

8. La precipitarea sărurilor de ytriu, cu ajutorul bazelor în prezenţă de H_2O_2, se formează precipitate de combinaţii *peroxidice* $E(OOH)(OH)_2 \cdot x\,H_2O$. Cu ajutorul acizilor, aceşti compuşi se descompun cu formare de apă oxigenată.

9. Majoritatea *sărurilor* de Sc, Y şi La cristalizează cu un număr important de molecule de apă. Multe dintre aceste săruri formează uşor cu sărurile respective ale unei serii de metale monovalente compuşi complecşi. Se cunosc de asemenea şi produşii care rezultă din combinarea lor cu o serie de anumite substanţe, ca de exemplu amoniacul.

10. *Fluorurile* de Sc, Y şi La precipită prin acţiunea HF asupra soluţiilor sărurilor lor. Numai ScF_3 poate să formeze compuşi cu fluorurile de K, Na, NH_4, etc., dintre care se cunosc $M[ScF_4]$, $M_2[ScF_5]$ şi mai ales $M_3[ScF_6]$. Unele dintre fluorurile complexe ale scandiului se disolvă uşor în apă şi sunt destul de stabile. Aşa de exemplu, prin acţiunea NH_4OH asupra soluţiei de $(NH_4)_3[ScF_6]$ nu se formează hidroxidul de scandiu. Totuşi acesta precipită prin acţiunea NaOH şi KOH.

11. *Clorurile* anhidre de Sc, Y şi La se pot obţine prin încălzirea unui oxid corespunzător şi carbon într'un curent de clor. Mai jos sunt date punctele lor de topire şi gradul lor de hidroliză :

Substanţa	$ScCl_3$	YCl_3	$LaCl_3$
Temperatura de topire (°C)	960	624	872
Gradul de hidroliză (1/10 *N* soluţie la 14°)	0,9%	0,01%	0,003%

In aer ele absorb umezeala, topindu-se, iar în apă şi alcool se disolvă uşor. Din soluţiile lor în apă se depun de obicei cristale hidratate cu 6 molecule de apă pentru Sc şi Y şi 7 pentru La. Prin încălzirea acestor cristale hidratate, o parte din HCl este degajat, formându-se (mai ales pentru Sc), cloruri de tipul ScOCl, insolubile în apă şi foarte stabile faţă de acizi şi baze. Proprietatea de a forma săruri complexe este cu mult mai puţin caracteristică pentru cloruri decât pentru fluoruri, iar majoritatea unor astfel de săruri se disolvă uşor în apă. In stare solidă a fost obţinută numai clorura complexă $Cs_3[LaCl_6] \cdot 4\,H_2O$. Proprietăţile *bromurilor* de Sc, Y şi La se aseamănă mult cu cele ale clorurilor. Astfel ele sunt incolore, uşor solubile în apă, iar cu excepţia $YBr_3 \cdot 9\,H_2O$ ele iau naştere din soluţii de obicei sub forma de cristale cu un acelaşi număr de molecule de apă de cristalizare ca şi clorurile respective. Proprietăţile *iodurilor* sunt şi mai puţin studiate. Dintre acestea LaJ_3 se topeşte la 761°, în timp ce $LaBr_3$ la 783°. Halogenurile de scandiu au proprietatea caracteristică de a se sublima. Temperaturile de fierbere (sublimare) ale clorurii, bromurii şi iodurii sunt : respectiv 967°, 929° şi 909°. Din această cauză temperaturile de topire ale $ScBr_3$ (960°) şi ScJ_3 (945°) pot fi determinate numai sub presiune ridicată. Acest lucru se referă practic şi la $ScCl_3$.

12. *Azotaţii* de scandiu, ytriu şi lantan se disolvă uşor în apă şi alcool. Din soluţii $Sc(NO_3)_3$ cristalizează de obicei cu 4 molecule de apă, iar sărurile respective de Y şi La cu 6 molecule de apă. In aer aceste cristale hidratate sunt delicvescente. Prin încălzire ele trec mai întâi în sărurile bazice, iar după aceea în oxizii corespunzători. Cu nitraţii metalelor alcaline, $La(NO_3)_3$ dă naştere la săruri complexe de tipul $M_2[La(NO_3)_5]$, care cristalizează frumos, ca de exemplu $(NH_4)_2[La(NO_3)_5] \cdot 4\,H_2O$.

13. *Sulfaţii* de Sc, Y şi La cristalizează cu 6 respectiv 8 şi 9 molecule de H_2O. La aer, sulfatul de scandiu pierde cu uşurinţă o moleculă de apă şi trece în $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$. Acest cristal hidratat este stabil chiar în soluţie, până la 25°. Dacă încălzim sulfaţii, aceştia elimină mai întâi complet apa, degajând apoi treptat SO_3. Acest lucru are loc numai la temperaturi înalte. Stabilitatea legăturii moleculei SO_3 creşte simţitor în direcţia Sc — Y — La şi la 900° presiunea vaporilor ei atinge respectiv 11 3 şi 2 mm (coloană de mercur). De aceea trecerea completă a sulfatului de lantan sau de ytriu în oxidul corespunzător prin calcinare nu se realizează decât foarte greu.

Solubilitatea sulfaţilor în apă descreşte puternic în direcţia Sc — Y — La, precum şi cu creşterea temperaturii. Cu sulfaţii de Na, K, etc., sulfaţii de tipul $E_2(SO_4)_3$ formează uşor compuşi complecşi, mai ales de tipul $M[E(SO_4)_2]$ şi $M_3[E(SO_4)_3]$. Sub formă de cristale au putut fi obţinuţi acizii complecşi în stare liberă : $H_3[E(SO_4)_3]$. Soluţia de $Sc_2(SO_4)_3$ conduce relativ greu curentul electric, iar prin electroliză o bună parte din scandiu se îndreaptă spre anod. Pe de altă parte, din felul cum se comportă soluţia de $Sc_2(SO_4)_3$ faţă de diferiţi reactivi (mai puţin diferit decât celelalte săruri de scandiu), putem trage concluzia că în această

soluţie nu există decât relativ puţini ioni de $Sc^{\cdots}$ Toate acestea la un loc ne fac să presupunem că soluţia de sulfat de scandiu conţine într'adevăr săruri complexe de tipul $Sc[Sc(SO_4)_2]_3$.

14. *Carbonaţii* de Sc, Y, şi La se pot obţine sub formă de cristale (cu 12 3 şi 8 H_2O), prin acţiunea sodei asupra soluţiilor reci ale sărurilor respective. In prezenţa unui exces de reactiv, carbonatul de scandiu se disolvă uşor, cel de ytriu mai greu, iar cel de lantan numai atunci când se întrebuinţează o soluţie concentrată de sodă. Această disolvare este condiţionată de formarea unor săruri complexe de tipul $M[E(CO_3)_2]$; unele dintre acestea, ca de exemplu $K[La(CO_3)_2] \cdot 6\,H_2O$ au putut fi obţinute sub formă de cristale. Prin încălzirea carbonaţilor anhidri aceştia degajă CO_2, iar uşurinţa cu care se degajă acest gaz descreşte în direcţia Sc — Y — La.

15. *Acetaţii* de Sc şi analogii lui se disolvă uşor în apă. Prin acţiunea soluţiilor de amoniac asupra lor se formează acetaţii bazici, care pot fi obţinuţi sub formă de gel. O proprietate interesantă a unui astfel de gel de acetat bazic de lantan constă în faptul că în prezenţa iodului el se colorează în albastru ca şi amidonul. In chimia analitică, acest lucru serveşte la identificarea lantanului.

16. Oxalaţii de Sc, Y şi La precipită prin acţiunea acidului oxalic asupra soluţiilor neutre sau slab acide ale sărurilor lor, mai întâiu sub formă de precipitate compacte, care se transformă treptat în cristale (cu respectiv 5 9 şi 10 H_2O). Oxalaţii $E_2[C_2O_4]_3$ sunt aproape insolubili în apă şi în acizii diluaţi, fapt care se vede din tabela de mai jos, în care sunt trecute aceste solubilităţi la 25° (numărul de mg de sare deshidratată ce se disolvă în 100 cm^3 de solvent)

Oxalatul	Sc	Y	La
Solubilitatea în apă	0,75	0,10	0,06
Solubilitatea în soluţie normală de H_2SO_4	115	173	398

Cantităţi destul de importante de oxalat de ytriu şi mai ales de scandiu se disolvă în soluţiile concentrate fierbinţi de acetaţi de sodiu, potasiu şi amoniu. Prin răcire, din aceste soluţii precipită compuşii complecşi $M_3[E(C_2O_4)_3] \cdot x\,H_2O$. Oxalatul de lantan este aproape insolubil în soluţiile celorlalţi oxalaţi. Pe solubilitatea diferită a oxalaţilor de Sc, Y, La şi a elementelor din familia lantanidelor în soluţii concentrate şi fierbinţi de oxalat de amoniu, se bazează una dintre metodele lor de separare.

17. Sulfurile de Y şi La se pot obţine prin calcinarea oxizilor lor într'un curent de H_2S la 1600°. Acestea sunt substanţe de coloare galbenă, care se topesc la cca 2000°.

18. *Carburile* de Y şi La au o compoziţie care corespunde cu formula EC_2. Ele se descompun în apă, formând un amestec de diferite hidrocarburi.

Din punct de vedere al proprietăţilor lor chimice, elementele subgrupei scandiului se aseamănă foarte mult cu cele ale subgrupei titanului.
O deosebit de mare asemănare se observă între aceste elemente şi toriu, ceea ce explică şi faptul că ele se găsesc împreună în natură. In această subgrupă elementul de mijloc — ytriul — stă mai aproape din punct de vedere al proprietăţilor sale de lantan decât de scandiu.

§ 6. **Familia Lantanidelor**. După cum s'a amintit în paragraful precedent, 14 elemente cu proprietăţi foarte asemănătoare şi care poartă denumirea de *familia lantanidelor* sunt strâns legate de lantan.

Iată membri acestei familii :

Element	Nr.	Simbol	Greutate atomică	Straturi electronice
Ceriu	58	Ce	140,13	2, 9, 19, 18, 8, 2
Praseodim	59	Pr	140,92	2, 9, 20, 18, 8, 2
Neodim	60	Nd	144,27	2, 9, 21, 18, 8, 2
	61			2, 9, 22, 18, 8, 2
Samariu	62	Sm	150,43	2, 9, 23, 18, 8, 2
Europiu	63	Eu	152,0	2, 9, 24, 18, 8, 2
Gadoliniu	64	Gd	156,9	2, 9, 25, 18, 8, 2
Terbiu	65	Tb	159,2	2, 9, 26, 18, 8, 2
Disprosiu	66	Dy	162,46	2, 9, 27, 18, 8, 2
Holmiu	67	Ho	164,94	2, 9, 28, 18, 8, 2
Erbiu	68	Er	167,2	2, 9, 29, 18, 8, 2
Tuliu	69	Tu	169,3	2, 9, 30, 18, 8, 2
Itterbiu	70	Yb	173,04	2, 9, 31, 18, 8, 2
Cassiopeiu	71	Cp	174,99	2, 9, 32, 18, 8, 2

1. Istoria descoperirii elementelor acestei familii este destul de încurcată. Primul care a descoperit existența „pământului" nou (adică a oxidului) a fost Gadolin, care a analizat în anul 1794 mineralul care poartă astăzi numele de gadolinit. Repetând experiența lui Gadolin, Echeberg a purificat acest „pământ", dându-i numele de ytriu. In anul 1803, ytriul lui Gadolin și Echeberg a fost găsit din nou în mineralul numit „cerit" de către Klapprot și Berzelius. Prima împărțire a „ytriului" în două „pământuri" — în acel de ytriu și acel de ceriu — a fost făcută de către Berzelius și Hann în 1814. Mai pe urmă, după un studiu mai aprofundat, s'a dovedit că „pământurile rare" ale lui Berzelius sunt și ele un amestec de oxizi din care, prin experiențe diferite, au fost separate treptat, în afară de Y — Sc — La și ceriul lui Klapprot, descoperit în 1803 și ceilalți membri ai familiei lantanidelor. In anul 1843, Mosander a descoperit Tb și Er. Incă din anul 1839 el a separat din pământul de ceriu un amestec de elemente care au fost izolate de Auer în 1885 și denumite Pr și Nd. Marignac a descoperit după aceea Yb (1878) și Gd (1880), Lecoq de Boisbaudran Sm (1879) și Dy (1886), Clayve Ho și Tu (1879), Demarseille Eu (1896). Elementul nr. 71 a fost descoperit în acelaș timp de către Auer în Germania și Urbain înFranța. Primul l-a denumit casiopeiu (Cp), cel de al doilea lutețiu (Lu). In literatură se întâlnesc ambele simboluri, iar disputa pentru prioritatea descoperirii trebue să fie rezolvată probabil în favoarea lui Auer. Elementul Nr. 61 nu a fost încă descoperit în scoarța pământului.

După cum reiese din datele tabelei de mai sus, două din straturile periferice electronice sunt la fel alcătuite în atomii tuturor lantanidelor. O schimbare se poate observa la stratul al treilea, în care numărul electronilor crește în direcția La — Cp dela 18 la 32. Deoarece proprietățile chimice ale elementelor depind mai ales de structura electronică a straturilor periferice, schimbarea numărului de electroni în stratul al treilea nu are decât o influență mică asupra lor. Din această cauză, *toate lantanidele se aseamănă foarte mult în ceea ce privește proprietățile lor*, putând fi considerate ca membrii „ seriei analoage " a lantanului. Așa, de exemplu, toate sunt de regulă *trivalente*. Ceriul dă în afară de aceasta o serie de compuși în care el este *tetravalent*. Se cunosc de asemenea oxizii de Pr și Tb tetravalenți și unele săruri ale Sm, Eu și Yb bivalenți. Totuși toate aceste combinații sunt cu mult mai puțin stabile și caracteristice pentru elementele acestea (în afară de Ce) decât acei compuși în care elementele sunt trivalente.

Lantanidele se găsesc în natură întotdeauna amestecate unele cu celelalte, cu lantanul și ytriul (de multe ori și cu Sc, Th, Hf și Zr). Până în prezent au putut fi obținute în stare pură numai Ce, Pr și Nd. Din punct de vedere al

proprietăţilor lor, acestea se aseamănă mult cu lantanul. Numai Ce se deosebeşte prin aceea că, arzând în atmosferă de oxigen, el trece în stare tetravalentă, dând naştere la CeO_2, în timp ce oxidul ceriului, trivalent Ce_2O_3, nu poate fi obţinut decât printr'o metodă indirectă (încălzirea la roşu a CeO_2 într'un curent de hidrogen la 1250°).

2. Conţinutul relativ de lantanide în scoarţa pământului (drept unitate considerându-se conţinutul de ceriu : 0,0005%), este arătat în fig. 277. După cum se vede din figură, aici se poate aplica *regula lui Harkins* (1917), potrivit căreia elementele cu un nucleu pozitiv *impar* sunt de obicei mai puţin răspândite în natură decât vecinii lor imediaţi cu sarcini pare ale nucleului. Cu toate că conţinutul în scoarţa pământească al lantanidelor nu este mai mic decât conţinutul unor elemente destul de „obişnuite", ca de exemplu As şi Sb, întrebuinţarea lor practică nu este până în prezent decât foarte redusă (cu excepţia Ce). Una din cauze este greutatea cu care se pot separa aceste elemente unele de altele (din cauza asemănării extraordinare a proprietăţilor lor).

3. *Monazitul* [$EPO_4 \cdot Th_3(PO_4)_4$], în care E este simbol de înlocuire pentru La şi lantanide şi *lowceritul* (care conţine peste 17% oxizi de Y, La şi lantanide, între care peste 8% Ce_2O_3) sunt cele mai importante minerale pentru tehnologia lantanidelor. Primul dintre aceştia intră în compoziţia nisipului monazit (X, § 7, 2), iar cel de al doilea a fost găsit şi în U.R.S.S. în peninsula Cola.

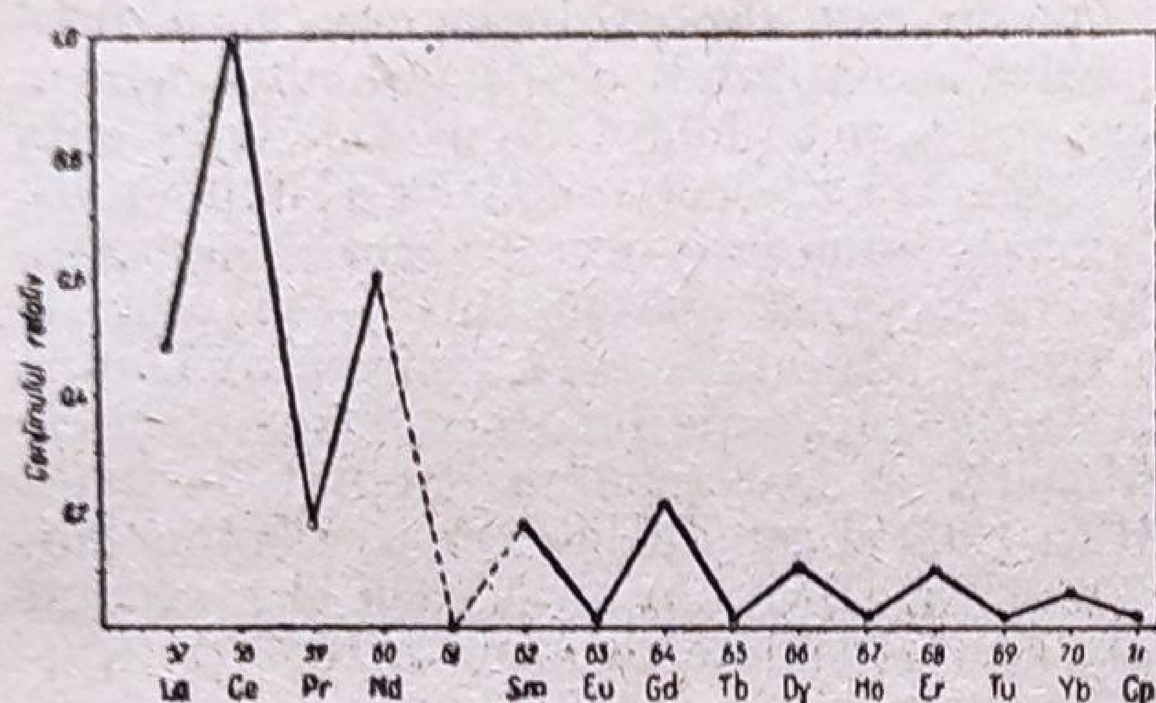


Fig. 277. — Conţinutul relativ al lantanidelor în scoarţa pământului.

4. La prelucrarea industrială a nisipului monazit, acesta este mai întâi fărâmiţat, reţinându-se minereul, iar apoi încălzit împreună cu H_2SO_4 concentrat până la o temperatură de 200...250°. Sulfatul de toriu şi sulfaţii lantanidelor ce se formează astfel, se precipită, după ce soluţia a fost puternic diluată cu apă, cu ajutorul $(NH_4)_2C_2O_4$, iar după aceea precipitatul se tratează cu un exces de reactiv. Astfel toriul se separă sub formă de oxalat dublu uşor solubil, iar lantanidele rămân în precipitat.

Separarea ulterioară a lantanidelor este o operaţie foarte dificilă. Ea poate fi realizată în urma unor lucrări foarte migăloase şi lungi, cu ajutorul unor metode combinate de separare, dintre care cele mai importante sunt următoarele :

a) cristalizarea azotaţilor sau sulfaţilor complecşi ;
b) descompunerea termică a nitraţilor ;
c) precipitarea cu ajutorul bazelor.

Mersul separaţiei este urmărit de cele mai multe ori cu ajutorul studiului spectrelor de absorbţie pentru soluţiile fracţionărilor respective care se succed, sau după variaţia greutăţii echivalente medii a metalului în aceste soluţii. Pentru aflarea acesteia se întrebuinţează de obicei raportul dintre greutăţile : oxalat/oxid sau oxid/sulfat.

In stare liberă, lantanidele pot fi obţinute prin electroliza lor din clorurile topite (ECl_3). Reducerea parţială a acestor cloruri până la metalul respectiv, poate avea loc chiar în urma acţiunii hidrogenului la 800°. In acest caz se observă o regularitate absolut determinantă: uşurinţa acestei reduceri creşte în toată seria lantanidelor dela lantan către cassiopeiu (ca şi în şirul La — Y — Sc). Excepţii fac numai Sm, Eu şi Yb, care formează dicloruri.

5. Ce metalic este de coloare cenuşie, iar Pr şi Nd de coloare gălbue. Conductibilitatea electrică a acestor 3 elemente, este aproape aceeaşi ca şi aceea a mercurului. Punctele lor de topire şi densităţile lor sunt redate mai jos. Pentru comparare, sunt trecute şi constantele respective ale lantanului

	La	Ce	Pr	Nd
Temperatura de topire (°C)	826	775	940	840
Densitatea	6,2	6,8	6,7	7,0

Ca și lantanul, aceste elemente se combină energic cu metaloizii. Această reacție este de obicei foarte exotermică, ceea ce reiese din următoarele date : (kcal/echivalent g) :

CeO_2	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Nd_2S_3	CeN
58	73	73	72	44	26

Cu carbonul Ce, Pr și Nd formează carburi de tipul EC_2. Cu multe metale ele formează ușor aliaje. Cu această ocazie, în unele cazuri se formează combinații intermetalice. Dintre acestea, de exemplu în aliajele de Ce, cu Al și Mg, au fost observate următoarele : $CeAl_4$, Ce_3Al, $CeMg_3$ și CeMg. Această din urmă combinație se poate întrebuința ca material pentru luminare de poză la fotografiere.

6. In industrie, se obține de obicei din deșeurile preparării toriului așa numitul „*metal mixt*", cu un conținut variabil de lantanide diferite în care predomină Ce și La. Acest „metal mixt" este „*pirofor*", adică prin așchierea în fărâme mici acestea se autoaprind în aer. Pe acest fapt se bazează întrebuințarea acestui metal la fabricarea pietrelor pentru brichete, etc. In acest scop se fabrică din acest metal mixt un aliaj cu 20%...30% Fe ori se fac alte aliaje speciale cu Mg, Al, etc., cu bază de metal mixt. O întrebuințare interesantă o are un astfel de aliaj cu Fe în artilerie. Dacă încărcăturii proiectilului îi este adăogată separat și una cu acest aliaj, atunci traiectoria obuzului se poate vedea ușor noaptea, din cauza aprinderii acestui aliaj în aer. Acest metal mixt se mai întrebuințează uneori în locul aluminiului, pentru separarea unor elemente din oxizii lor.

7. Ceriul este aproape singurul metal din familia lantanidelor care are o întrebuințare practică. Adăogat la Al (cca 0,2%) acesta devine mai bun conducător de electricitate și îl face mai sonor la lovire, ameliorând totodată calitățile lui mecanice. Wolframul cu un conținut de Ce devine mai ductil în scopul obținerii filamentelor. Câteodată ceriul (și metalul mixt) se întrebuințează în metalurgie pentru afinarea metalelor și îndepărtarea azotului din ele.

Oxizii lantanidelor E_2O_3 sunt niște pulberi care se topesc greu (Ce_2O_3 de exemplu se topește la 1692°), aproape insolubile în apă, combinându-se însă energic cu aceasta și formând hidroxizii respectivi. Oxizii de Ce, Gd, Tb, Yb și Cp sunt incolori, iar ceilalți au diferite nuanțe : Eu și Er — trandafirii, Sm, Dy și Ho — galbeni, Pr și Tu — verde, Nd — albastru.

Hidroxizii $E_2(OH)_3$ sunt aproape insolubili în apă. Toți au numai proprietăți alcaline. După intensitatea caracterului bazic hidroxizii lantanidelor pot forma următoarea serie care coincide cu seria distanțelor ionilor acelorași elemente :

		Slăbirea proprietăților bazice $E(OH)_3$ →														
Elementul	La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Sc
raza ionului E^{3+} (Å)	1,22	1,18	1,16	1,15		1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99	0,83
		Micșorarea razei ionului E^{3+} →														

Din punctul de vedere al teoriilor expuse mai înainte (V, § 5) o astfel de legătură între proprietățile $E(OH)_3$ și distanțele ionilor E^{3+} este pe deplin explicabilă. Din cauza caracterului lor exclusiv bazic, hidroxizii lantanidelor sunt insolubili în baze, însă reacționează ușor cu acizii, formând săruri.

In ceea ce privește proprietățile lor, *sărurile* lantanidelor se aseamănă mult cu sărurile respective de La și Y. Coloarea ionilor E··· este de obicei aceeași ca și a oxizilor, însă mai vie. O nepotrivire de colori este caracteristică numai pentru neodim : ionul de Nd··· este de coloare trandafirie, în timp ce sărurile solide ale acestui element sunt de coloare trandafirie, roșie sau violetă.

Dintre toate sărurile lantanidelor, o importanță practică o are mai ales $Ce(NO_3)_3$, din care se fac sitele pentru lămpile de gaz cu incandescență și cele

de petrol cu incandescență. In afară de acestea, sărurile de Ce și ale celorlalte lantanide se întrebuințează uneori pentru colorarea sticlei și porțelanului, în fotografie, medicină, etc.

8. Densitatea oxizilor E_2O_3 crește destul de regulat prin trecerea dela Ce_2O_3 (6,85) către Cp_2O_3(9,4). In aceeași direcție se observă și o scădere succesivă a solubilității relative a hidroxizilor $E(OH)_3$ în apă:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Er	Tu	Cp
1	0,61	0,60	0,35	0,26	0,18	0,10	0,08	0,06

9. *Clorurile* lantanidelor (ECl_3) sunt niște substanțe cristaline cu densitățile 3,7...4,5. Temperatura lor de topire scade destul de regulat dela $LaCl_3$ (872°) până la $TbCl_3$ (588°), pentru a crește din nou treptat la trecerea spre $CpCl_3$ (892°). Cu apă, ele dau naștere la cristale hidratate mai ales de formă $ECl_3 \cdot 6\,H_2O$. Pentru Pr și Tu este mai caracteristică forma $ECl_3 \cdot 7\,H_2O$. Bromurile și iodurile se aseamănă în genere în privința proprietăților cu clorurile respective. Iodurile majorității acestor elemente (în afară de primii membri ai acestei familii), se topesc mai greu decât bromurile, iar acestea mai greu decât clorurile. Cel mai greu se topește CpJ_3 (1045°). Dintre fluoruri, numai CeF_3 (temperatura de topire 1460°) are o întrebuințare practică în prepararea cărbunilor pentru lămpile cu arc voltaic.

Mai jos sunt redate căldurile de formare (kcal/mol g) pentru cloruri ECl_3 (cifrele de sus) și pentru ioduri EJ_3 (cifrele de jos):

La	Ce	Pr	Nd	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Cp	Sc
264	260	258	254	245	236	233	232	229	228	221
167	163	162	158	148	144	142	140	138	133	

După cum se vede din aceste date, căldurile de formare ale lantanidelor descresc în raport cu micșorarea razelor ionilor respectivi.

10. *Azotații* $E(NO_3)_3$ cristalizează de obicei cu 4, 5 sau 6 molecule de apă. Prin încălzire, aceste cristale hidratate se descompun destul de ușor (unele se topesc chiar și mai înainte), dând naștere mai întâi la săruri, iar la temperaturi mai înalte la oxizii metalelor respective. Stabilitatea azotaților față de căldură scade în genere în direcția Ce — Cp. Dintre sărurile complexe, cele mai caracteristice sunt $M^{I}_2[E(NO_3)_5] \cdot 4\,H_2O$ sau $M^{II}[E(NO_4)_5] \cdot 4\,H_2O$, în care M^{I} și M^{II} sunt metalele mono respectiv bivalente. Sărurile de magneziu, care fac și ele parte din această categorie de săruri complexe, se întrebuințează deseori pentru separarea lantanidelor cu ajutorul cristalizării fracționate.

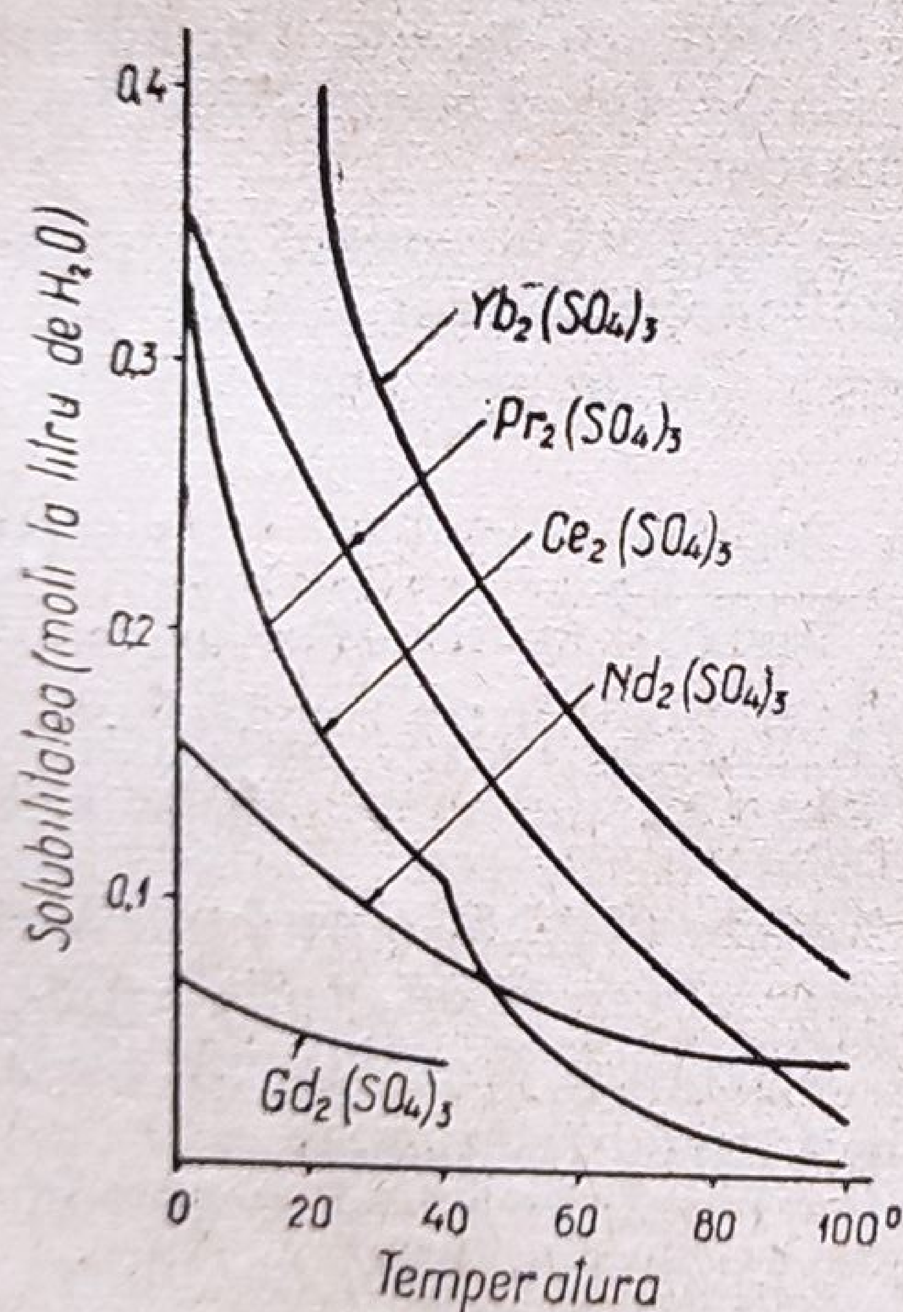


Fig. 278. — Solubilitatea sulfaților lantanidelor.

11. *Sulfații* $E_2(SO_4)_3$ se prezintă în stare anhidră sub formă de pulbere higroscopică, având densitatea 3,7...4,1. In apă majoritatea lor se disolvă ușor, iar prin încălzire, solubilitatea lor scade simțitor (fig. 278). Cristalele hidratate aparțin de obicei tipului $E_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ $Ce_2(SO_4)_3$ și cristalizează cu 12, 9, 5 și 4 H_2O. Aceste cristale se deshidratează complet numai la temperaturi relativ înalte. La 500° sulfații anhidri ai lantanidelor sunt încă absolut stabili, dar în săruri bazice atunci când sunt încălzite mai departe, iar la 900° se transformă în $E_2O_3 \cdot SO_3$. Peste 1000° sărurile acestea se transformă complet în oxizi. Stabilitatea sulfaților (ca și a nitraților) față de încălzire, se micșorează puțin în sensul Ce—Cp. Sulfații lantanidelor, reacționând cu suflații de K, Na și NH_4, formează săruri duble mai ales de tipul $M[E(SO_4)_2] \cdot x\,H_2O$. Unele dintre acestea servesc uneori pentru separarea lantanidelor prin cristalizare fracționată.

12. De o importanță deosebită pentru chimia lantanidelor sunt *oxalații* $E_2(C_2O_4)_3$, prin faptul că solubilitatea lor redusă în apă, în acizii minerali diluați cât și în soluții de $(NH_4)_2C_2O_4$ servește la separarea lantanidelor de toriu. In 100 cm³ de apă la 25° se disolvă abia 0,04 mg $Ce_2(C_2O_4)_3$, iar în 100 cm³ de acid sulfuric normal (la 20°) se disolvă 164 mg din această sare. Solubilitatea oxalaților în apă crește în genere în direcția Ce — Cp, iar în acizii diluați scade în aceeași direcție. Oxalatul de ceriu se întrebuințează în medicină (pentru cazuri de isterie, etc.).

13. *Sulfurile* E_2S_3 se pot obține prin încălzirea oxizilor respectivi într'un curent de H_2S. Ce_2S_3 este relativ mai bine studiat decât celelalte sulfuri. Ea este o substanță care se topește foarte greu, de coloare roșie, reacționează cu clorul, cu HCl uscat și cu apa numai la temperaturi în jurul a 300°. Dimpotrivă, acizii tari descompun ușor această sulfură. Sulfurile Pr — Dy sunt colorate în cafeniu închis, iar sulfurile Ho — Cp — în galben.

14. *Carburile* familiei lantanidelor au o formulă empirică EC_2. In apă ele se descompun formând mai ales un amestec de acetilenă și metan.

15. Dintre compușii Sm, Eu și Yb *bivalenți* se cunosc halogenurile și sulfații. Toți aceștia sunt reducători puternici, valența doi fiind relativ mai caracteristică pentru Eu și mai puțin pentru Sm. Astfel reducerea hidrogenului în soluție apoasă conform ecuației :



$$2\,E^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} = 2\,E^{\cdot\cdot\cdot} + H_2\uparrow$$

merge destul de repede în cazul $Sm^{\cdot\cdot}$, pentru $Yb^{\cdot\cdot}$ nu merge decât încet, iar în cazul $Eu^{\cdot\cdot}$ se produce numai prin încălzire.

Halogenurile $EHal_2$ se pot obține prin reducerea halogenurilor respective $EHal_3$ cu ajutorul hidrogenului în stare gazoasă, prin încălzire. $EuCl_2$, care începe să se formeze la 270°, este incoloră. $SmCl_2$, de coloare brună-roșie, se formează la 400°, iar $YbCl_2$, colorată în galben-verzui, la 560°. Deoarece stabilitatea derivaților bivalenți crește într'o oarecare măsură în direcția Cl — Br — J, bromurile și iodurile $EHal_3$ se reduc mai ușor decât clorurile. In apă aceste halogenuri se disolvă ușor.

Sulfații Sm, Eu și Yb, aproape insolubili în apă (și de aceea mai stabili), se obțin cel mai ușor prin reducerea catodică a sulfaților respectivi $E_2(SO_4)_3$. Pe aceasta se bazează separarea relativ ușoară a acestor elemente de celelalte lantanide. $EuSO_4$, incolor, nu este

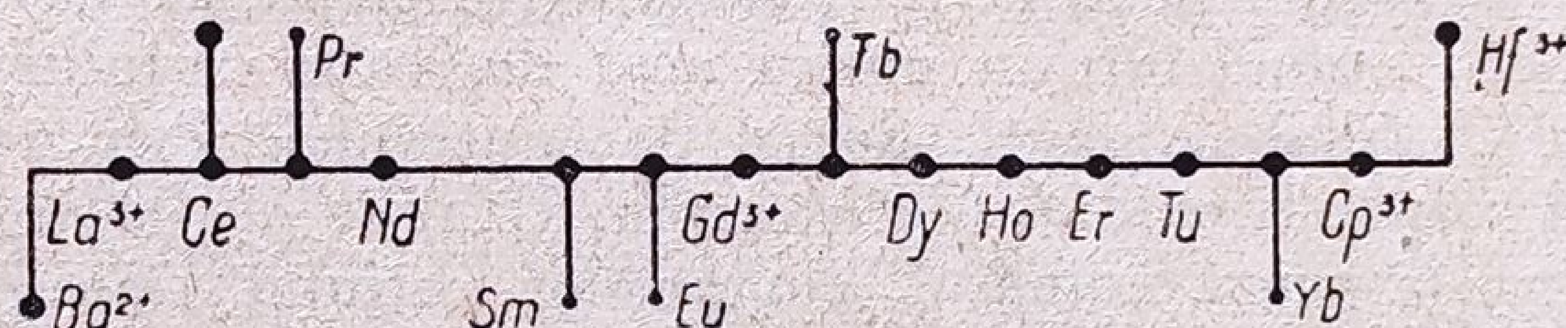


Fig. 279. — Valența lantanidelor și a vecinilor lor mai apropiați.

insolubil numai în apă, dar și în acizii diluați care nu au în același timp proprietăți oxidante. $YbSO_4$, de coloare slab verzuie și $SmSO_4$, galben-portocaliu, se disolvă în acizii diluați, degajând hidrogen. Pentru Eu bivalent se cunosc, în afară de sărurile amintite mai sus și EuF_2, de coloare galbenă (probabil din cauza impurităților), cât și EuS, EuSe și EuTe, toate de coloare neagră. Sunt indicații că obținerea sulfaților elementelor La, Ce, Pr, Nd și Gd bivalente este posibilă cu condiția ca ele să fie stabilizate prin includerea lor în cristalele de $SrSO_4$.

16. In afară de ceriu, derivații elementelor lantanice *tetravalente* au fost studiați numai pentru Pr și Tb. Prin încălzirea puternică în aer a sărurilor acestor elemente cu acizii volatili, se obțin oxizi de coloare brună închisă cu compoziția E_4O_7 (adică $E_2O_3 \cdot 2EO_2$). Bioxizii PrO_2 și TbO_2, ambii de coloare neagră, se pot obține prin oxidare cu ajutorul cloratului de potasiu, fiind întrebuințați pentru separarea acestor 2 elemente de celelalte lantanide. Din reacția tuturor acestor oxizi cu acizii, rezultă reducerea lantanidului respectiv și formarea sărurilor trivalente de Pr și Tb. Pentru ceriu se cunoaște un oxid analog cu Tb_4O_7 și anume Ce_4O_7, de coloare albastră închisă, care se obține prin încălzire de CeO_2 într'un curent de hidrogen la 1000°.

17. In fig. 279 este arătată în mod schematic valența lantanidelor și a vecinilor lor mai apropiați din perioada VI (dimensiunile relative ale punctelor din fig. 279 ne dau o imagine aproximativă asupra valențelor caracteristice ale elementului respectiv).

După cum se vede din schemă, devierea dela trivalență se grupează destul de regulat în jurul elementelor La, Gd și Cp. Acest fapt verifică stabilitatea neobișnuită a structurilor

Iecctronice, a ionilor E^{3+} nu numai pentru La (2, 8, 18, 18, 8) şi Cp (2, 8, 18, 32, 8), dar şi pentru Gd (2, 8, 18, 8) care se află situat exact la jumătatea distanţei dintre ei. Ionii acestor trei elemente pot fi consideraţi din acest punct de vedere ca un fel de „gaze inerte", de a căror configuraţie tind să se apropie elementele vecine cu ele (prin captare sau cedare de electroni).

Pe baza unor astfel de presupuneri s'a propus următorul „sistem periodic" pentru ionii lantanidelor (Klemm, 1929).

						La^{+++}
Ce^{+++}	Pr^{+++}	Nd^{+++}	61	Sm^{+++}	Eu^{+++}	Gd^{+++}
Tb^{+++}	Dy^{+++}	Ho^{+++}	Er^{+++}	Tu^{+++}	Yb^{+++}	Cp^{+++}

Ionii La^{+++}, Gd^{+++} şi Cp^{+++} joacă aici rolul unor atomi de gaze inerte, ionii de Eu^{+++} şi Yb^{+++} rolul de halogeni şi ionii Ce^{+++} şi Tb^{+++} rolul de metale alcaline. Bazându-se pe acest sistem al lantanidelor, Klemm afirmă posibilitatea descoperirii în viitor a derivaţilor de Tu bivalent şi Dy tetravalent.

O proprietate importantă care deosebeşte ceriul de celelalte elemente lantanice, este stabilitatea oxidului său superior şi a unor alte combinaţii ale acestuia. *Bioxidul de ceriu* (CeO_2), de coloare galben deschis, se obţine prin încălzirea în aer a metalului cât şi a sărurilor lui. *Hidroxidul* corespunzător, $Ce(OH)_4$, este un precipitat gelatinos galben, care formează uşor soluţii coloidale. Proprietăţile sale bazice sunt mai slabe decât la $Sc(OH)_3$. $Ce(OH)_4$ este insolubil în baze, disolvându-se însă în acizi, cu formare de săruri corespunzătoare.

Ionul $Ce^{····}$ are o nuanţă portocalie. Din cauză că proprietăţile bazice ale acestui hidroxid $Ce(OH)_4$ sunt slabe, *sărurile* ceriului hidrolizează puternic în soluţie, indicând o reacţie acidă (la turnesol). Dacă ceriul trivalent este oxidat uşor într'un mediu alcalin până la tetravalenţă (în cazul de faţă cu ajutorul oxigenului din aer), atunci într'un mediu acid derivaţii ceriului tetravalent sunt puţin stabili, fiind oxidanţi destul de puternici. Prin reacţia dintre $Ce(OH)_4$ şi acizii ce pot fi oxidaţi (de exemplu, HCl) se obţin sărurile ceriului trivalent. Din această cauză numărul compuşilor ceriului tetravalent cunoscuţi este foarte limitat.

18. Punctul de topire al bioxidului de ceriu este peste temperatura de 2600°. CeO_2 încălzit puternic este insolubil în HCl şi HNO_3, dar este solubil în acid sulfuric concentrat fierbinte, când se formează astfel $Ce(SO_4)_2$. CeO_2 tehnic se întrebuinţează în industrie la colorarea sticlei în galben şi roşu-brun.

19. Cu toate că foarte slab redate, totuşi $Ce(OH)_4$ are proprietăţi acide. Aşa, de exemplu, prin oxidare (care se desfăşoară destul de uşor) $Ce(OH)_3$, cu ajutorul oxigenului din aer, formează la început produse intermediare colorate în violet, care nu sunt altceva probabil decât derivaţii $Ce(OH)_3$ şi $Ce(OH)_4$ în care primul hidroxid joacă rol bazic, iar cel de al doilea rol acid. Acesta este probabil şi caracterul lui Ce_4O_7 cât şi al produşilor de coloare brună, care se obţin prin încălzirea simultană de CeO_2 cu oxizii cei mai caracteristici ai lantanidelor, La_2O_3, Ce_2O_3 şi Pr_2O_3. In Tb_4O_7 şi Pr_4O_7 oxizii superiori ai Tb şi Pr joacă probabil rolul de anhidride acide.

20. In timp ce oxigenul din aer oxidează $Ce(OH)_3$ numai până la $Ce(OH)_4$, prin acţiunea apei oxigenate se obţine *hidratul peroxidului*, $Ce(OH)_3OOH$, de coloare roşu-portocalie. Această reacţie este foarte sensibilă şi se întrebuinţează în chimia analitică, pentru identificarea ceriului.

21. Dintre sărurile *halogenate* ale ceriului tetravalent, cunoaştem numai *fluorura* CeF_4. Spre deosebire de ceilalţi derivaţi ai ceriului tetravalent, această sare este incoloră. Ea se obţine prin acţiunea fluorului asupra CeF_3 sau $CeCl_3$ şi se prezintă sub forma unei substanţe cristaline, insolubile în apă, care hidrolizează însă încet dela suprafaţă. Fluorul nu se degajă din CeF_4 la 400° nici sub vacuum, iar hidrogenul reduce această fluorură până la CeF_3 la 300° (adică cu mult mai uşor decât în cazul CeO_2).

22. *Azotatul* este cunoscut numai sub formă de nitrat bazic de coloare roșie $Ce(OH)(NO_3)_3 \cdot 3\ H_2O$. Soluția galbenă a acestuia devine roșie prin adăogare de acid azotic concentrat. Cu nitrații de K, Na, NH_4 se formează ușor sărurile complexe de coloare roșie $M_2[Ce(NO_3)_6]$, iar cu nitrații metalelor bivalente $M[Ce(NO_3)_6] \cdot 8\ H_2O$.

23. *Sulfatul* anhidru se obține sub formă de pulbere cristalină galbenă închis, în urma reacției dintre CeO_2 și acidul sulfuric concentrat fierbinte. Se cunoaște de asemenea $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$, cristale galbene. Soluția de sulfat de ceriu, de coloare portocalie, trece în roșu prin adăogare de acid sulfuric. Cu sulfații de sodiu, potasiu și amoniu, se formează ușor săruri duble, ca de exemplu : $K_4[Ce(SO_4)_4] \cdot 2\ H_2O$, de coloare galben-portocaliu și $(NH_4)_6[Ce\ (SO_4)_5] \cdot 2\ H_2O$ de coloare roșie-portocalie. Sulfatul ceriului tetravalent se întrebuințează în fotografie.

24. Pe proprietățile bazice slabe ale $Ce(OH)_4$ se bazează metoda de separare a ceriului de celelalte elemente lantanice. In acest scop se recurge de obicei la una din metodele de mai jos.

a) Deoarece proprietățile bazice ale $Ce(OH)_4$ sunt mai slabe decât acelea ale hidroxizilor lantanidelor trivalente, prin acțiunea bazelor asupra unui amestec de săruri, $Ce(OH)_4$ precipită primul. Astfel, dacă o soluție de săruri amestecate este tratată cu $KMnO_4$ într'un mediu slab alcalin, $Ce(OH)_4$ precipită împreună cu MnO_2 în timp ce celelalte lantanide rămân în soluție.

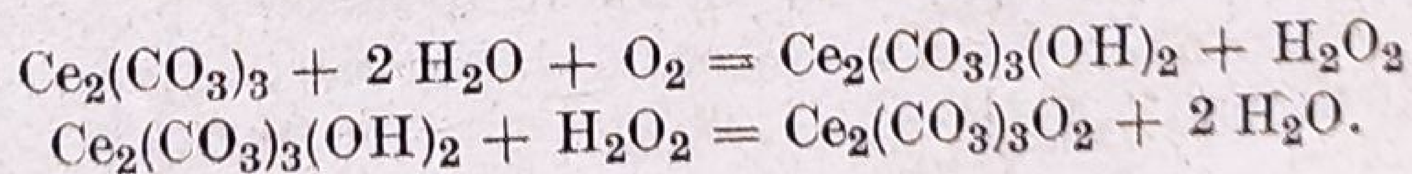
b) Dacă se scutură cu apă un amestec de hidroxizi și dacă se trece printr'un astfel de amestec un curent de clor, ceriul rămâne în precipitatul $Ce(OH)_4$, iar celelalte lantanide trec în soluție sub formă de săruri de HCl și HOCl.

c) Dacă se diluează cu apă o soluție de sulfați amestecați, în cazul când această soluție conține ceriul sub formă de $Ce(SO_4)_2$, această sare hidrolizează mai puternic decât celelalte. Astfel o parte din ceriu precipită, în timp ce celelalte lantanide cât și restul de Ce rămân în soluție.

25. Compușii ceriului trivalent sunt reducători în mediu alcalin, obținându-se cu ajutorul lor metale pure din compușii mercurului și argintului. Dimpotrivă trecerea dela Ce^{III} în Ce^{IV}, în mediu acid, este posibilă numai prin acțiunea unor oxidanți foarte puternici, ca de exemplu PbO_2. Deoarece această trecere se produce prin schimbarea colorii soluției (dela incolor la portocaliu), această reacție se întrebuințează în chimia analitică pentru identificarea ceriului.

26. Compușii ceriului tetravalent se desebesc mult din punct de vedere al proprietăților lor de compușii trivalenți ai acestui metal, cât și de compușii celorlalte lantanide. Dimpotrivă, ceriul tetravalent se apropie în această privință mai mult de toriu decât de analogul acestuia, Hf. Acest lucru se explică prin faptul că razele ionilor lor sunt foarte apropiate în mărime pe de o parte (Ce^{4+} : 1,02 ; Th^{4+} : 1,10 ; Hf^{4+} : 0,86 Å), iar pe de altă parte prin structura straturilor electronice periferice (Ce^{4+} : 2, 8, 18, 18, 8 ; Th^{4+} : 2, 8, 18, 32, 18, 8 ; Hf^{4+} : 2, 8 , 18, 32, 8).

27. Un compus foarte interesant al ceriului tetravalent este *percarbonatul* său. Dacă introducem într'o soluție concentrată de Na_2CO_3 o sare oarecare a ceriului trivalent, obținem $Ce_2(CO_3)_3$, iar în cazul unui exces de carbonat se obține o sare dublă de coloare galbenă, $Na_6[Ce(CO_3)_5]$ (care poate fi obținută și în stare solidă sub formă de cristal cu 12 molecule de apă). In contact cu aerul, soluția acestei sări se colorează treptat în roșu închis, ceea ce indică formarea percarbonatului de ceriu. Reacția decurge probabil conform ecuațiilor :



$$Ce_2(CO_3)_3 + 2\ H_2O + O_2 = Ce_2(CO_3)_3(OH)_2 + H_2O_2$$
$$Ce_2(CO_3)_3(OH)_2 + H_2O_2 = Ce_2(CO_3)_3O_2 + 2\ H_2O.$$

In prezența unor reducători relativ slabi (de exemplu As_2O_3), apa oxigenată se consumă pentru oxidarea lor, iar etapa a doua a procesului nu mai are loc. In aceste condiții ceriul se oxidează numai până la tetravalent, după care reacția încetează. Un oxidant mai puternic, ca de exemplu glucoza, nu reduce numai H_2O_2, ci și ceriul (până la trivalent). Acesta din urmă se oxidează din nou cu ajutorul oxigenului din aer, oxidând după aceea o nouă cantitate de glucoză ș.a.m.d., îndeplinind astfel rolul de catalizator.

Cu toate că tetravalența ceriului pentru unele combinații ale sale determină o situație puțin deosebită a acestui element față de celelalte elemente

lantanice, totuşi în genere acestea se aseamănă foarte mult cu elementele principale ale subgrupei scandiului din punct de vedere al proprietăților lor (de exemplu caracterul hidroxizilor între lantan şi scandiu).

Dintre ambele subgrupe ale grupei a III-a, subgrupa scandiului, care conține familia lantanidelor, stă mai aproape în cazul valențelor lor maxime pozitive de elemente tipice ale acestei grupe (B, Al). Acest lucru reiese, de exemplu, din caracterul regulat al variației căldurilor de formare a oxizilor superiori pentru toată seria B— La precum şi din lipsa unei astfel de regularități pentru şirul B — Tl, după cum se şi vede din următoarele date : (kcal/mol. g. E_2O_3).

Tl	In	Ga	Al	B	Al	Sc	Y	La
120	240	256	399	336	399	410	440	457

II				
Electroni (subgrupa a)	Element (subgrupa a)	Element (subgrupa b)	Electroni (subgrupa b)	
2 2	4 **Be** 9,02			
2 8 2	12 **Mg** 24,32			
2 8 8 2	20 **Ca** 40,08			
		30 **Zn** 65,38	2 18 8 2	
2 8 18 8 2	38 **Sr** 87,63			
		48 **Cd** 112,41	2 18 18 8 2	
2 8 18 18 8 2	56 **Ba** 137,36			
		80 **Hg** 200,61	2 18 32 18 8 3	
2 8 18 32 18 8 2	88 **Ra** 226,05			

XII. GRUPA A DOUA A SISTEMULUI PERIODIC

Grupa a doua a sistemului periodic se deosebește de celelalte grupe studiate până acum prin faptul că structura stratului electronic periferic al atomilor tuturor elementelor care fac parte din ea este aceeași, iar pe de altă parte, cel de al doilea strat de electroni, socotit din afară, este completat având însă un număr diferit de electroni pentru diferite elemente. Acest lucru determină proprietățile specifice ale atomilor și ionilor respectivi, condiționând despărțirea elementelor care urmează după magneziu în două subgrupe: a calciului și a zincului.

Prezența numai a doi electroni în stratul exterior al tuturor atomilor elementelor acestei grupe indică absența totală a unei tendințe de captare de noi electroni. Dimpotrivă, cedarea acestora cu formarea de ioni maximum bivalenți pozitivi are loc cu destulă ușurință.

Ca în cazul perechei B — Si, beriliul se aseamănă în multe privințe cu cel de al doilea element al grupei vecine, aluminiul.

§ 1. **Beriliul și magneziul.** Beriliul face parte dintre elementele destul de răspândite: din numărul total al atomilor scoarței pământești, 0,001% îi revin beriliului. Conținutul magneziului în scoarța pământească se ridică la 1,4%, ceea ce ne indică că acest element este unul dintre cele mai răspândite în natură. Magneziul intră în compoziția multor minerale și roce, precum și în aceea a apei și a organismelor vegetale și animale.

1. In majoritatea mineralelor sale primare, magneziul se află în combinație cu bioxidul de siliciu. Pe suprafața pământului, el formează ușor silicați hidratați, molecula Si — OH fiind mai stabilă în prezența magneziului. Substanța vie vegetală conține magneziu în proporție de câteva sutimi de procente, în timp ce conținutul ei în clorofilă se ridică până la 2%. Conținutul total al acestui element în substanța vie se cifrează la o mărime de ordinul 10^{11} tone. In apele oceanului, acest element se găsește într'o cantitate cu mult mai mare: aproximativ $6 \cdot 10^{16}$ tone. Introducerea compușilor

magneziului în pământ sporește simțitor recolta unor plante (de exemplu sfecla de zahăr).

2. Beriliul a fost descoperit în anul 1797 de către Bocquelin, fiind obținut în stare liberă pentru prima dată de Wöhler în 1827. Deosebirea dintre oxidul de magneziu și oxidul de calciu a fost stabilită de Blacke în 1775, iar magneziul metalic a fost obținut în 1808 de către Davy.

In afară de marele număr de silicați de magneziu, acest element se poate întâlni în scoarța pământului mai ales sub formă de minerale, carbonați ca *dolomitul* ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) și *magnezita* ($MgCO_3$). Primul formează munți întregi, iar celălalt se poate întâlni sub formă de masive mari, de exemplu, în U. R. S. S., în munții Urali. Sub straturile diferitelor roce sedimentare, împreună cu straturile de sare, se pot întâlni uneori diferitele minerale de Mg ușor solubile, dintre care, cel mai important este *carnalitul* ($KCl \cdot Mg_2Cl \cdot 6\ H_2O$) care servește de obicei ca materie primă la fabricarea magneziului metalic. Rezerve imense de carnalit se găsesc în U. R. S. S. la Solicamsc, unde acest mineral se găsește în straturi de 70 — 100 m. Cantități colosale de clorură de magneziu sunt conținute în apele Kara-Bogaz-Gola și în cele ale lacului Elton (regiunea Volgii de jos).

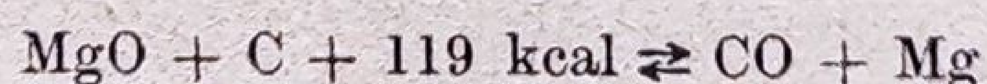
Cu mult mai rare în natură sunt mineralele de beriliu, dintre care cel mai important este *berilul* [$Be_3Al_2(SiO_3)_6$ sau $3\ BeO \cdot Al_2O_2 \cdot 6\ SiO_2$].

Be și Mg se obțin de obicei în stare liberă prin electroliza sărurilor lor în stare topită. In cazul beriliului ne servim de un amestec de BeF_2 și NaF, iar în cazul magneziului de carnalit deshidratat sau de un amestec mai ușor fuzibil, format din carnalit și NaCl.

3. Diferitele calități de beril, colorate datorită unor impurități în diferite colori, se întrebuințează drept pietre prețioase. Dintre acestea fac parte *smaragdul*, de coloare verde din cauza urmelor de crom, *acvamarinul*, de coloare albastră deschisă, etc. Smaragdul de calitate bună se întâlnește foarte rar, fiind piatra cea mai prețioasă dintre toate.

4. Schema unei instalații mici care servește pentru fabricarea magneziului metalic este arătată în fig. 280. Sărurile topite se introduc într'un vas de fier, care servește în acelaș timp drept catod. Anodul este alcătuit dintr'o vergea de grafit, în legătură cu un tub de porțelan, prin care se îndepărtează clorul obținut prin electroliză. Pentru a preîntâmpina oxidarea magneziului lichid care se adună în partea superioară a vasului, se trece peste el un curent lent de hidrogen.

5. Pe lângă metodele obișnuite electrolitice, o importanță tehnică deosebită au căpătat în ultimii ani metodele electrotermice pentru obținerea magneziului. Cea mai importantă dintre aceste metode se bazează pe reversibilitatea reacției:

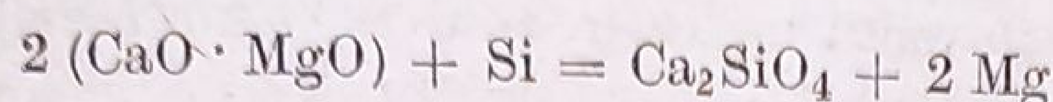


$$MgO + C + 119\ kcal \rightleftarrows CO + Mg$$

al cărei echilibru la temperaturi *foarte* mari (peste 2000°) este deplasat spre dreapta.

Practic acest proces se petrece în felul următor: se încălzește un amestec intim de MgO (obținut prin arderea magnezitei naturale) cu antracit pulverizat în cuptorul electric cu arc voltaic. Vaporii care se degajă, imediat ce ies din cuptor, se diluează cu un volum mare de hidrogen puternic răcit, din care cauză temperatura lor scade imediat până la 150...200°, iar echilibrul reacției nu apucă să se deplaseze spre stânga. Magneziul metalic care se depune sub formă de praf (conținând urme de MgO și C), este după aceea retopit. Metalul astfel obținut este foarte pur (99,97%).

O altă metodă electrotermică pentru obținerea magneziului se bazează pe întrebuințarea în calitate de reducător nu a carbonului, ci a siliciului (se întrebuințează de obicei ferosiliciul cu un conținut minim de 75% Si). Drept materie primă servește în acest caz dolomitul ars care, în amestec cu siliciu, se încălzește sub presiune scăzută la o temperatură de peste 1100°. In aceste condiții reacția se petrece conform următoarei ecuații :



$$2\,(CaO \cdot MgO) + Si = Ca_2SiO_4 + 2\,Mg$$

în care singurul produs volatil sunt vaporii de magneziu. Această metodă are probabil cele mai mari șanse de a lua o desvoltare mare în viitor.

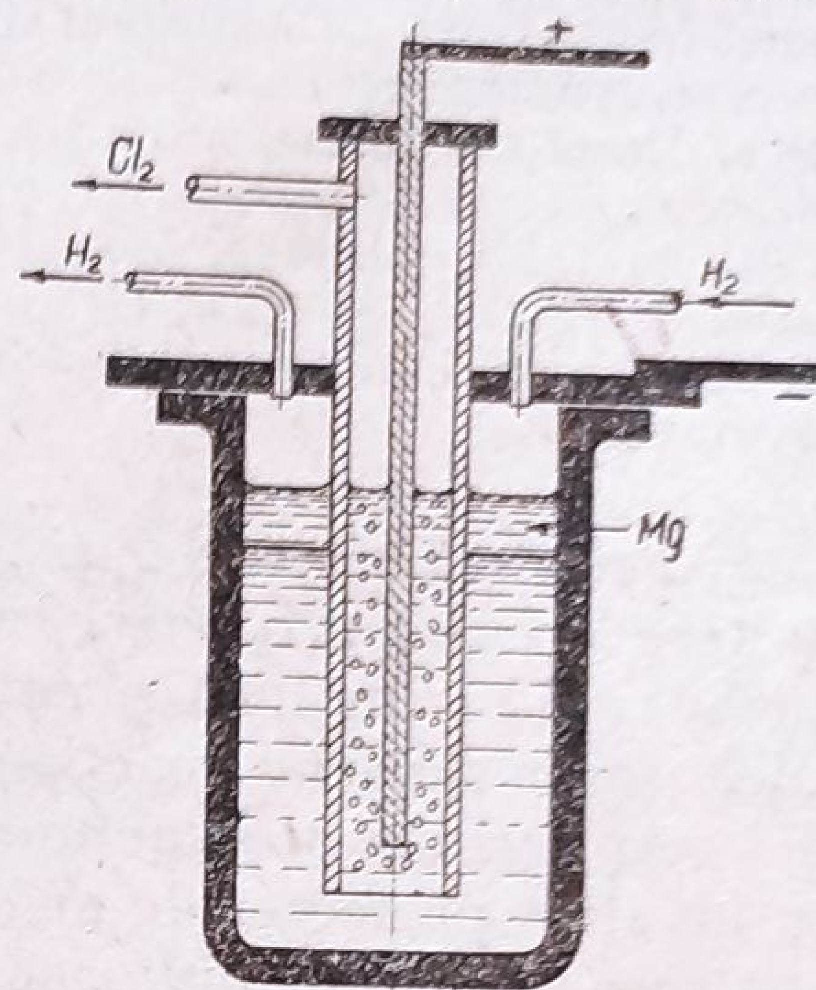


Fig. 280. — Schema electrolizorului pentru obținerea magneziului metalic.

Beriliul și magneziul sunt metale albe, care se acoperă destul de lent în aer (mai ales Be) cu un strat subțire de oxizi, devenind astfel mate. Beriliul este foarte dur, în timp ce magneziul este cu mult mai moale. Iată cele mai importante constante pentru ambele elemente :

	Densitatea	Temperatură de topire	Temperatură de fierbere	Conductibilitate electrică (Hg = 1)
Be	1,85	1285°	2970°	5
Mg	1,74	651°	1110°	22

In timp ce beriliul nu are o importanță practică prea mare, magneziul metalic este destul de important din punct de vedere industrial. Astfel el se întrebuințează mai ales la prepararea diferitelor aliaje ușoare, căpătând o întrebuințare din ce în ce mai largă ce crește în fiecare an în domeniul industriei aeronautice, de automobile și de mașini industriale.

6. Dintre aceste aliaje, o întrebuințare mai largă o au aliajele „*magnaliul*" și „*electronul*". Primul este un amestec de aluminiu cu 5...30% Mg. „Magnaliul" este mai dur și mai rezistent decât aluminiul pur, putând fi mai lesne prelucrat și șlefuit decât acesta. Sub denumirea tehnică de „electron" se înțeleg în genere aliaje, în care magneziul este componentul principal. De obicei astfel de aliaje conțin Al (până la 10,5%), Zn (până la 4,5%) și Mn (până la 1,7%). Uneori se introduc în aceste aliaje și Cu, Be, Ti, etc. Având proprietăți mecanice foarte bune, „electronul" nu întrece din punct de vedere al densității sale (cca 1,8) decât cu puțin Mg curat. Ca și „magnaliul", „electronul" se acoperă la aer cu un strat subțire de oxid care îl apără complet de o oxidare mai accentuată. Totuși fiind în contact mai îndelungat cu apa, aceste pojghițe se distrug. Aliajele de Mg amintite, cât și altele, nu pot fi deocamdată întrebuințate pe o scară mai largă din cauza prețului lor ridicat. Cantitatea de magneziu întrebuințată pentru aliaje în lumea întreagă nu s'a ridicat în anul 1915 peste câteva sute de tone, în timp ce în 1941 a atins cifra de 84 000 tone. Se observă o tendință pronunțată de creștere a întrebuințării sale în această direcție.

7. Deoarece Be absoarbe cel mai puțin razele Röntgen dintre toate celelalte metale inoxidabile la aer (de exemplu de 17 ori mai puțin decât Al), el este de neînlocuit la confecționarea acelor părți din tuburile Röntgen prin care răzbat razele (în afară). In acest scop se întrebuințează plăci de Be de grosime 1...2 mm. Cu tot prețul lui ridicat, în prezent se studiază mult aliajele acestui metal cu diferite alte metale. Astfel s'a stabilit că adaosuri de beriliu la cupru urcă cu mult duritatea acestuia, cât și rezistența și stabilitatea lui chimică, fără a-i scădea conductibilitatea electrică. Un aliaj care conține 3% beriliu, este de patru ori mai rezistent la explozii decât cuprul metalic curat. Aliajul acestuia cu 2% Be este de două ori mai dur decât oțelul inoxidabil, fiind în același timp foarte rezistent

din punct de vedere mecanic și chimic. Unui conținut anumit de beriliu (0,5...1,3%) în aliaj cu cuprul îi corespunde o culoare aurie foarte frumoasă și acest aliaj se remarcă printr'un sunet foarte frumos. In ultimul timp aliajele de cupru cu beriliu au început să fie întrebuințate pentru confecționarea unor forme necesare la prelucrarea unor obiecte din mase plastice. Rezultate foarte frumoase s'au obținut prin acoperirea obiectelor de fier, fontă și oțel, cu un strat de beriliu (XI, § 2, 4). Un adaos de 1% Be la oțel ridică cu mult rezistența și durabilitatea obiectelor fabricate din el. Așa, de exemplu, arcurile confecționate dintr'un astfel de oțel, nu-și pierd elasticitatea chiar când sunt aduse la roșu. Cantitatea totală de beriliu care s'a întrebuințat pentru aliaje în toată lumea în anul 1935, a atins cifra de 500 tone.

Prin încălzirea Be și Mg în aer, aceste metale se aprind și arzând dau naștere la oxizii respectivi EO. Ambele elemente se combină ușor cu halogenii, iar la cald se combină și cu sulf și azot. Aceste reacții sunt puternic exotermice, iar magneziul reacționează de regulă mai energic decât beriliul.

Apa nu are nicio acțiune asupra beriliului, deoarece acest metal se acoperă cu un strat protector de oxid. Magneziul nu reacționează decât foarte lent cu apa rece, degajând hidrogen. La cald, această reacție se accelerează simțitor. Ambele metale se disolvă ușor în acizi diluați, cu degajare de hidrogen. In toate combinațiile lor, aceste elemente sunt numai *bivalente*.

8. Beriliul se aprinde în aer numai la temperaturi foarte înalte, în timp ce magneziul se aprinde cu mult mai ușor. Din cauză că atunci când arde, magneziul produce o lumină foarte puternică, acest metal se întrebuințează în tehnica de război (la confecționarea rachetelor luminoase), cât și în fotografie. In ambele cazuri, magneziul se amestecă de obicei cu substanțe care cedează ușor hidrogenul lor. Așa, de exemplu, rachetele luminoase întrebuințate de germani în războiul trecut, aveau următoarea compoziție aproximativă: 45% Mg, 48% $NaNO_3$ și 7% substanțe organice servind la lianți.

Acidul azotic concentrat nu reacționează cu beriliul la rece, însă îl disolvă la cald. Spre deosebire de magneziu, beriliul se disolvă cu degajare de hidrogen și în soluții de baze puternice (în cele diluate numai la cald, iar într'o soluție de 50% KOH chiar la temperaturi obișnuite).

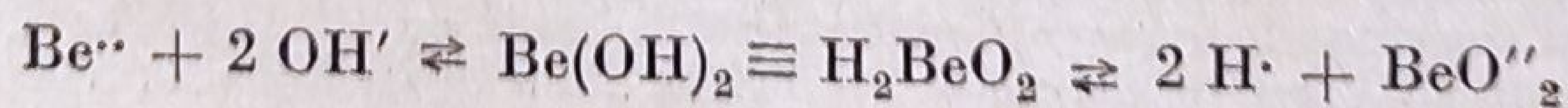
9. In tabela de mai jos dăm căldurile de formare a câtorva compuși ai beriliului și magneziului, socotite în kcal/g echivalent de metal:

	F	Cl	Br	J	O	S	N
Be	—	56	40	20	68	28	22
Mg	132	77	62	43	73	42	19

10. In seria tensiunilor, beriliul și magneziul sunt plasate cu mult mai la stânga decât hidrogenul. De aceea ne-am fi putut aștepta ca aceste metale să descompună simțitor apa. Totuși, la temperaturi obișnuite (pentru Be chiar la cald), acest fenomen nu are loc. Faptul se explică prin solubilitatea redusă a oxizilor acestor două elemente (mai ales în cazul Be). De aceea stratul de oxid care se formează la suprafața metalului, împiedecă o reacție mai accentuată a acestuia cu apa.

Oxizii de beriliu și magneziu sunt niște pulberi albe, foarte greu fuzibile, însă ușor solubile în acizi. Oxidul de beriliu se disolvă și în baze puternice. Cu apa, oxizii EO se combină dând naștere la hidroxizi $[E(OH)_2]$, reacția aceasta fiind sensibil exotermică.

Hidroxizii de beriliu și magneziu, de culoare albă și amorfi, sunt foarte puțin solubili în apă. Partea disolvată de $Mg(OH)_2$ disociază exclusiv după tipul alcalin. $Be(OH)_2$ are dimpotrivă un caracter net *amfoter* și disociază după următoarea schemă de identitate:



$$Be^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows Be(OH)_2 \equiv H_2BeO_2 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + BeO''_2$$

Din cauza proprietăților slab acide ale hidroxidului de beriliu, sărurile care conțin anionul BeO''_2 (*berilații*) hidrolizează puternic în apă. Proprietățile bazice ale $Be(OH)_2$ sunt ceva mai puternice decât cele acide, fiind însă cu mult mai slabe decât la $Mg(OH)_2$, care este deja o bază de tărie mijlocie. Potrivit caracterului său chimic, hidroxidul de beriliu se disolvă atât în baze puternice cât și în acizi, în timp ce hidroxidul de magneziu se disolvă numai în acizi.

Majoritatea *sărurilor* de beriliu și magneziu se disolvă ușor în apă. Soluțiile conțin ionii incolori de $E^{\cdot\cdot}$. Prezența ionului $Mg^{\cdot\cdot}$ dă soluției un gust amar, aceea a ionului $Be^{\cdot\cdot}$ un gust dulce. Sărurile de Be hidrolizează simțitor în apă chiar la temperaturi obișnuite, în timp ce sărurile de Mg cu acizi tari disociază numai prin încălzirea soluțiilor.

11. Puternic încălziți, oxizii de Be și Mg sublimează și apoi se depun sub formă de cristale. Aceste forme cristaline ale ambilor oxizi se disolvă foarte greu în acizi. In tabela de mai jos sunt redate câteva constante ale BeO și MgO :

Oxidul	Căldura de formare din elemente (kcal/mol g)	Densitatea	Temperatura de topire (°C)	Căldura de combinare a lui $E(OH)_2$ cu apa (kcal/mol g)
BeO	135	3,0	2570	3
MgO	146	3,5	2800	10

Soluția saturată la temperaturi obișnuite nu conține la 1 litru de apă decât 0,3 g $Mg(OH)_2$ și aproximativ de 100 de ori mai puțin $Be(OH)_2$.

Oxidul de beriliu este introdus uneori în compoziția cimentului dentar și se întrebuințează drept catalizator la sintezele substanțelor organice (mai ales la prepararea esterilor compuși). Oxidul de magneziu, care se obține în tehnică prin încălzirea puternică a magnezitei, este o materie primă foarte importantă pentru prepararea unor anumite obiecte refractare (mai ales cărămizi pentru metalurgie, industria cimentului, etc.), cât și pentru materiale artificiale de construcție („xilolit", „fibrolit"). Oxidul de magneziu pur se întrebuințează în diferite ramuri ale medicinei.

12. La baza xilolitului stă *cimentul magnezic* (cimentul lui Sorel), care se obține prin amestecarea oxidului de magneziu (încălzit în prealabil la cca 800°) cu o soluție apoasă de $MgCl_2$ 30%. Amestecul optim este compus din două părți în greutate de MgO și o parte $MgCl_2$ anhidru. Din cauza hidratării oxidului de magneziu și a formării clorurii conform ecuației :



$$MgO + MgCl_2 = Cl - Mg - O - Mg - Cl$$

amestecul acesta se transformă după câteva ore într'o masă albă foarte dură, care se șlefuește ușor. La prepararea xilolitului se adaogă amestecului inițial puțin rumeguș ori talaj. In afară de xilolit, care se întrebuințează mai ales pentru căptușirea dușumelelor, pe baza cimentului magnezic se mai confecționează și pietre de polizor, etc. Fibrolitul se întrebuințează sub formă de plăci care se obțin prin presarea cimentului de magneziu amestecat la maximum cu rumeguș sau talaj. Acest material este ușor, rău conducător de căldură și de sunet și ignifug în același timp.

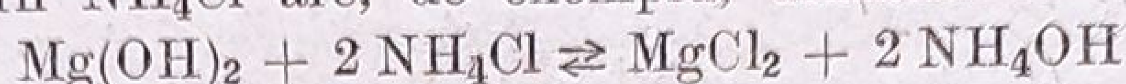
13. La reacția dintre soluțiile de $MgSO_4$ și Na_2O_2 se depune un precipitat alb de hidrat al *peroxidului* de magneziu ($MgO_2 \cdot x\,H_2O$). Deshidratarea acestuia nu se poate realiza decât cu descompunerea peroxidului. Unele produse care conțin hidratul acestui peroxid de magneziu, se întrebuințează la albitul țesăturilor și în medicină. Compușii peroxidici ai beriliului nu sunt cunoscuți.

14. Din cauza hidrolizei extrem de puternice a berilaților sub acțiunea apei, obținerea sărurilor acestora este posibilă numai în soluții alcoolice. Astfel au fost obținute

în stare solidă sărurile incolore K_2BeO_2 și Na_2BeO_2. In apă și în absența unui exces de alcali, ambele săruri practic hidrolizează în întregime.

15. Pentru tehnologia beriliului prezintă o mare importanță faptul că hidroxidul lui (spre deosebire de $Al(OH)_3$) se disolvă ușor în carbonat de amoniu. Acest lucru ne este de folos pentru separarea Be de Al la prelucrarea beriliului. Mai întâi se obține o topitură cu K_2CO_3, care este tratată la cald cu acid sulfuric diluat, cu care ocazie precipită acidul silicic. Cea mai mare parte din aluminiu se obține sub formă de alaun de potasiu, iar restul metalului ca și urmele de Fe se precipită cu o soluție de $(NH_4)_2CO_3$. Din filtratul acidului cu HCl se îndepărtează prin fierbere bioxidul de carbon, precipitându-se după aceea hidroxidul de beriliu cu ajutorul amoniacului. Pentru purificare definitivă se tratează hidroxidul de beriliu cu carbonat de amoniu sau se recristalizează și se sublimează acetatul de beriliu.

16. Hidroxidul de beriliu precipită în procesul de neutralizare a soluției acide la pH = 5,7, iar $Mg(OH)_2$ la pH = 10,5. Hidroxidul de magneziu se disolvă ușor în afară de acizi și în soluțiile sărurilor de amoniu, ceea ce este foarte important pentru chimia analitică. Reacția disolvării NH_4Cl are, de exemplu, următoarea ecuație:



$$Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2\,NH_4OH$$

și este condiționată de formarea unei cantități relativ mici de hidroxid de amoniu în stare disociată (mai ales în prezența unui exces de NH_4Cl). Datorită posibilității unei astfel de reacții, magneziul metalic reacționează cu soluțiile sărurilor de amoniu cu mult mai energic decât cu apa curată. O comportare analoagă cu $Mg(OH)_2$ o au și mulți alți hidroxizi metalici care, deși în mică măsură, se disolvă totuși în apă [de exemplu $Mn(OH)_2$]. Dimpotrivă. o serie de hidroxizi practic insolubili în apă, ca de exemplu $Al(OH)_3$, nu se disolvă nici în sărurile de amoniu.

17. Sărurile *halogenate* ale Be și Mg sunt incolore, delicvescente și lesne solubile în apă. O excepție o constitue MgF_2 (temperatura de topire 1250°, temperatura de fierbere 2260°), a cărei solubilitate este foarte redusă (7...8 mg la litru). Majoritatea halogenurilor se pot obține din soluție sub formă de cristale hidratate, ca de exemplu $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, etc. Prin încălzire acestea pierd o parte din acidul respectiv, rămânând astfel sub formă de săruri bazice greu solubile în apă. Halogenurile de Be și Mg, când nu conțin apă de cristalizare, se topesc la temperaturi destul de înalte ($BeCl_2$, 405°, $BeBr_2$ 488°, BeJ_2 480°, MgF_2, 1250°, $MgCl_2$ 718° $MgBr_2$ 711°). Halogenurile beriliului se caracterizează printr'o tensiune înaltă a vaporilor lor. Astfel obținem o presiune de o atmosferă în cazul clorurii de beriliu la temperatura de 500°, în cazul bromurii de beriliu la 487°, iar în cazul iodurii de beriliu la 480°. Vaporii halogenurilor de beriliu, atunci când temperatura nu este prea ridicată, sunt în majoritate formați din molecule duble, Be_2Hal_4.

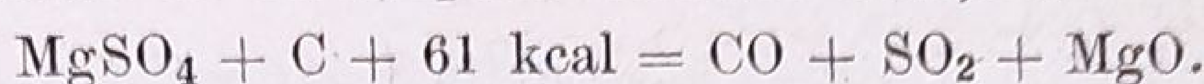
Reacțiile de adiție sunt caracteristice mai ales pentru fluoruri care dau naștere cu ușurință (mai ales în cazul Be) la compușii complecși $M[EF_3]$ și $M_2[EF_4]$, în care M este metalul monovalent. Clorura de magneziu formează compuși de tipul $M[MgCl_3] \cdot 6H_2O$ între care se numără și carnalitul natural și sarea de amoniu analoagă. Prin încălzirea acesteia se poate obține $MgCl_2$ anhidru (fără formarea sării alcaline). $BeCl_2$ anhidru se disolvă ușor în alcool și eter, putând fi obținută din soluția eterică sub formă de cristale cu 2 molecule din acest solvent. Iodura de beriliu formează produși de adiție cu amoniacul ($BeJ_2 \cdot 3NH_3$), precum și cu multe alte substanțe organice.

Dintre halogenurile de Be și Mg, o întrebuințare practică o are mai ales clorura de magneziu, care se obține în cantități mari sub formă de produse secundare în procesul de fabricare din carnalit a clorurii de potasiu. La 176° carnalitul se topește în apa sa de cristalizare, descompunându-se în același timp iar KCl precipită aproape în întregime, în timp ce $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (temperatura de topire 106°) rămâne în stare lichidă. Clorura de magneziu se întrebuințează în industria textilă (în filaturile de bumbac), la prepararea cimentului lui Sorel, a xilolitului, în medicină, etc. Dintre celelalte halogenuri notăm și MgJ_2, care se întrebuințează și ea în medicină.

18. *Azotații* de beriliu și magneziu se disolvă ușor nu numai în apă, ci și în alcool. Cristalele lor sunt formate cu trei, respectiv 6 molecule de apă $Be(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ și $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Ambii azotați se deshidratează ușor prin încălzire (descompunându-se în parte), trecând după aceea în oxizii respectivi. Azotatul de beriliu intră (câteva sutimi de procente) în compoziția substanței întrebuințate pentru îmbibarea sitelor Auer. Introducerea acestei sări mărește simțitor stabilitatea pojghiței de oxid care se obține după arderea sitei.

19. *Sulfații* de beriliu și magneziu se disolvă ușor în apă și hidrolizează mai puțin decât clorurile și azotații în soluție. In condiții obișnuite, ei cristalizează cu 4, respectiv

7 molecule de apă, având următoarea compoziție : $BeSO_4 \cdot 4\ H_2O$ și $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$. Ultimele urme de apă sunt înlăturate prin încălzirea cristalelor de $BeSO_4$ și $MgSO_4$, abia la o temperatură de peste 200°. In natură cristalele hidratate de sulfat de magneziu se întâlnesc mai ales în același loc cu zăcămintele de sare gemă sub formă de minerale de *sare amară* ($MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$) și *kiserit* ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Spre deosebire de sarea amară care se disolvă ușor în apă, kiseritul nu se disolvă decât la cald și atunci foarte încet (probabil numai după trecerea lui sub formă de cristale cu mai multă apă de cristalizare). Kiseritul natural poate să servească pentru obținerea de MgO și SO_2, deoarece prin încălzirea puternică a acestui minereu cu carbon, acesta se descompune conform ecuației :



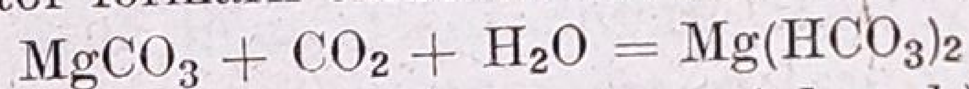
$$MgSO_4 + C + 61\ kcal = CO + SO_2 + MgO.$$

Sulfatul de beriliu și cel de magneziu, în combinație cu sulfații unor metale monovalente, formează săruri duble, mai ales de forma $M_2[E(SO_4)_2] \cdot x\ H_2O$. Dintre acestea, un interes deosebit îl prezintă așa numitul *schönit* (picromerit) $M_2[Mg(SO_4)_2] \cdot 6\ H_2O$, în care M este cationul monovalent. Schönitul în care M = K se întrebuințează uneori ca îngrășământ mineral de potasiu. Sarea amară se întrebuințează în industria textilă și a hârtiei, precum și ca purgativ în medicină.

20. *Carbonații* neutri de beriliu și magneziu (ECO_3), aproape insolubili în apă, se pot obține numai atunci când în soluție se găsește un mare exces de CO_2. In caz contrar vor precipita de asemenea și sărurile bazice aproape insolubile [de exemplu $E_2(OH)_2CO_3$]. Acestea din urmă iau naștere întotdeauna prin acțiunea soluțiilor carbonaților metalelor alcaline (Na_2CO_3 etc.) asupra sărurilor de Be, și Mg. Incălziți cu soluție de $KHCO_3$ sau $NaHCO_3$ ei pot fi transformați în carbonații obișnuiți. Sarea neutră de magneziu, $3\ MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\ H_2O$, se întrebuințează sub denumirea de *magnezie albă* in industria cauciucului și a hârtiei, în cosmetică și în medicină.

Carbonații neutri de Be și Mg degajă relativ ușor bioxidul de carbon, trecând în oxizii respectivi. Pentru $BeCO_3$ această descompunere începe la o temperatură de peste 100°, iar pentru $MgCO_3$ la circa 300°. Pe acest fapt se bazează întrebuințarea magnezitei pentru obținerea de CO_2 și MgO. Bioxidul de carbon astfel obținut este foarte curat și servește și la prepararea apelor minerale artificiale. Magnezita arsă (adică în cea mai mare parte MgO) se întrebuințează la fabricarea cărămizilor refractare, etc.

21. Carbonații de Be se disolvă într'un exces de carbonați ai metalelor alcaline și mai ales într'o soluție concentrată de carbonat de amoniu. Disolvarea este condiționată de formarea unor săruri duble $M_2[Be(CO_3)_2]$. Săruri analoage, însă greu solubile, se obțin și în cazul carbonatului de magneziu, dacă acesta este tratat cu soluții concentrate de carbonați alcalini (sau bicarbonați). Astfel se cunosc $K_2[Mg(CO_3)_2] \cdot 4\ H_2O$, $KH[Mg(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$, etc. Dintre aceste săruri face parte și dolomitul, $Ca[Mg(CO_3)_2]$. Formarea analoagă a derivaților de amoniu ușor solubili, se explică prin faptul că nu se formează precipitatul ca urmare a acțiunii unei soluții concentrate de carbonat de amoniu asupra sării de magneziu. Dimpotrivă, soluțiile diluate ale acestui reactiv, atunci când lipsesc cu desăvârșire alte săruri de amoniu, precipită parțial carbonații neutri de magneziu (cea mai mare parte numai la cald sau după un timp mai îndelungat). Prin trecerea unui curent de CO_2 prin lichidul care conține în suspensie carbonatul de magneziu sau carbonații bazici ai acestuia, suspensia se disolvă următor formării carbonatului acid de magneziu :

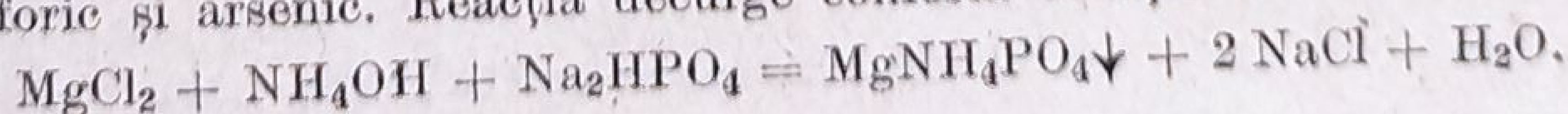


$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O = Mg(HCO_3)_2$$

Este posibil că această sare să poată fi considerată mai degrabă ca sarea dublă a acidului complex $H_2[Mg(CO_3)_2]$.

22. *Percloratul* de magneziu anhidru (numit și „anhidron"), se întrebuințează din ce în ce mai mult pentru deshidratarea multor lichide și gaze. In raport cu însușirile sale puternic higroscopice, $Mg(ClO_4)_2$, se apropie de anhidrida fosforică, având față de aceasta avantajul că printr'o încălzire mai îndelungată până la 200...250° sarea topită se poate din nou deshidrata și reîntrebuința.

23. Dintre sărurile de magneziu greu solubile, o importanță practică o au *fosfatul* și *arseniatul*. Sărurile mixte de magneziu și amoniu, $MgNH_4EO_4$ (unde E = P sau As), se disolvă extrem de greu în apă, însă ușor în acizii minerali. Precipitarea sub formă de cristale a unuia sau a celuilalt compus de acest fel, se întrebuințează în chimia analitică pentru identificarea ionului de $Mg^{\cdot\cdot}$, pe de o parte, iar pe de altă parte pentru identificarea acizilor fosforic și arsenic. Reacția decurge conform ecuației :



$$MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4\downarrow + 2\ NaCl + H_2O.$$

24. Dintre celelalte săruri ale acestor elemente, un interes deosebit îl prezintă *acetatul bazic de beriliu* $[Be_4O(CH_3COO)_6]$, care se obține prin reacția dintre $Be(OH)_2$ și acidul acetic concentrat. Această sare cristalizează în octaedri regulați (temperatura de topire 284°, temperatura de fierbere 331°). Ea se disolvă în solvenți organici și sublimează, fără a se descompune. Astfel de compuși ai beriliului, care se evaporă fără a se descompune, se cunosc și pentru alte substanțe organice.

25. *Sulfurile* de beriliu și magneziu (ES) se pot obține numai pe cale uscată, deoarece în apă se descompun, degajând H_2S. Cu ajutorul unei astfel de metode se poate obține MgS curat prin trecerea unui curent de azot, cu adaos de vapori de sulfură de carbon, peste oxid de magneziu încălzit la 800°.

26. *Carburile* de beriliu și magneziu se obțin prin încălzirea oxizilor lor cu carbon în cuptorul electric. Ambele combinații se descompun în apă. Carbura de magneziu (MgC_2) degajă astfel acetilenă, iar carbura de beriliu (Be_2C) metan. Prin încălzirea beriliului metalic într'un curent de acetilenă, se poate obține carbura de beriliu BeC_2. Dintre *siliciurile* acestor elemente se cunosc Mg_2Si și Mg_3Si_2.

27. *Azoturile* de Be și Mg se pot obține prin combinarea directă a elementelor cu azotul. In cazul Be, reacția are loc numai la 900°, iar în cazul Mg începe chiar la 560°. Azotura de beriliu (Be_3N_2) este incoloră, foarte dură, se topește abia în jurul lui 2200° și nu se descompune aproape deloc în apă rece. Azotura de magneziu (Mg_3N_2) ia naștere întotdeauna împreună cu oxidul metalului prin arderea metalului, mai ales când această ardere are loc într'un spațiu conținând o cantitate insuficientă de aer. Ea se prezintă sub formă de praf de coloare verde-cenușie, descompunându-se ușor în apă cu degajare importantă de căldură și formare de $Mg(OH)_2$ și NH_3.

Din punct de vedere chimic, cele două elemente analizate mai sus se aseamănă, deosebirea principală dintre ele fiind condiționată de diferența de rază a ionilor celor 2 metale : Be^{2+} (0,34 Å) și Mg^{2+} (0,78 Å).

§ 2. **Cristalele.** La trecerea substanței din stare lichidă (sau din soluție) în stare solidă, se pot ivi două cazuri : unele substanțe se vor obține *sub formă de particule distincte de o formă anumită* și mai mult sau mai puțin mari, altele sub forma unei *mase compacte uniforme* după aspect și după proprietăți în toate direcțiile. Substanțele solide din primul caz (de exemplu sarea, zahărul) se numesc *cristaline*, iar celelalte (de exemplu cleiul, cauciucul) *substanțe amorfe*.

Caracterul cristalin sau amorf al unei substanțe depinde în primul rând de însușirile proprii ale substanței, iar în al doilea rând de condițiile în care a avut loc trecerea în stare solidă. Schimbând într'un anumit sens condițiile, s'a reușit să se obțină substanțe caracteristic amorfe, ca de exemplu cauciucul, cleiul, etc. sub formă de cristale. Studiul amănunțit al substanțelor amorfe a dovedit că în fond și acestea sunt niște cristale foarte mici, însă atât de mici încât ele nu se disting nici cu ajutorul microscopului.

Astfel structura substanței în stare solidă este în majoritatea cazurilor *cristalină*. Dimensiunile cristalelor depind în mare măsură de condițiile cristalizării, care are loc de obicei în soluții. Dacă dorim să obținem cristale mici, atunci soluția saturată la o temperatură înaltă trebue răcită brusc. Din contră, dacă dorim ca substanța să treacă sub formă de cristale mari, soluția trebue lăsată să stea liniștit la o temperatură obișnuită, astfel încât cristalizarea să decurgă încet, pe măsura evaporării solventului.

Printr'o răcire bruscă a soluției saturate, cristalizarea începe (mai ales prin amestecare) de odată în mai multe locuri, formându-se astfel multe *centre de cristalizare*, adică puncte de formare a cristalelor foarte mici. In cazul unei răciri treptate, numărul unor astfel de centre de cristalizare, care se formează

la început, nu este mare, iar depunerea substanţei solide din soluţie are loc mai departe mai ales în jurul acestor centre şi de aceea se formează mult mai puţine cristale, dar în schimb mult mai mari. Atunci când vrem s purificăm o sare prin metoda recristalizării, căutăm să obţinem cristale cât mai mici, deoarece cele mari conţin inclusă de multe ori soluţia, ceea ce influenţează mult gradul de puritate a cristalelor. Atunci când vrem însă să obţinem cristale pentru a le studia mai ales forma, este bine să avem cristale cât mai mari.

1. Dacă în timpul unei reacţii chimice se formează o substanţă anumită greu solubilă în mediul respectiv, are loc mai întâi o grupare a unei părţi din moleculele acestei substanţe în aşa numitele agregate primare. In unele cazuri, atunci când substanţa se formează foarte repede sub formă de cristale greu solubile şi care cristalizează mai complicat, aceste agregate sunt formate probabil din particule care s'au lipit desordonat. Totuşi de regulă ele au o structură regulată, formând centre de cristalizare extrem de mici.

După aceea au loc două procese : *A*) creşterea centrelor de cristalizare deja formate prin aglomerarea în jurul lor a unor noi straturi de molecule şi *B*) formarea unor agregate noi. De natura substanţei care cristalizează şi de mediul respectiv depinde viteza acestor două procese. Dacă această viteză este cu mult mai mare în cazul *A*), vom obţine particule relativ puţin numeroase, în schimb însă destul de mari, care se depun pe fundul vasului într'un strat mai dens sau mai puţin dens (precipitate cristaline). Dacă dimpotrivă procesul *B*) decurge cu mult mai repede, numărul particulelor va fi foarte mare, iar dimensiunile lor foarte mici. Astfel vom obţine de obicei precipitate în formă de bulgări de fulgi, formate dintr'o mulţime de agregate foarte mici lipite haotic unele de altele (precipitate amorfe). In sfârşit, în cazul unor viteze aproximativ egale pentru ambele aceste procese *A*) şi *B*), se pot forma simultan particule de dimensiuni cu totul diferite.

In genere, amestecarea energică a soluţiilor substanţelor intrate în reacţie, la rece, determină formarea unui număr mare de centre de cristalizare. Din contră, amestecarea înceată a soluţiilor fierbinţi determină formarea de cristale mari. In ceea ce priveşte concentraţia soluţiilor iniţiale, aici interdependenţa este mai complicată : dimensiunile cele mai mari ale particulelor care precipită, corespund unei concentraţii medii oarecare. Mărirea sau micşorarea acestei concentraţii determină creşterea gradului de dispersiune a precipitatului (legea lui Weimarn).

2. Dacă în acelaşi vas se găsesc în acelaş timp în soluţie cristale mărunte şi mari ale unei substanţe oarecare, atunci cele mici se disolvă treptat, iar cele mari cresc. Acest lucru este condiţionat de faptul că primele sunt ceva mai solubile (*S*), după cum se vede din exemplul din fig. 281 (*S* exprimat în milimoli/litru). Astfel soluţia saturată în raport cu cristalele mari, nu este încă saturată în raport cu cele mici. Acestea din urmă disolvându-se, concentraţia soluţiei creşte şi o parte din substanţa disolvată se depune pe suprafaţa cristalelor mari. Teoretic acest proces continuă până ce în soluţie ia naştere un singur cristal mare. In practică un astfel de rezultat nu se obţine, deoarece ar trebui să aşteptăm un timp foarte îndelungat.

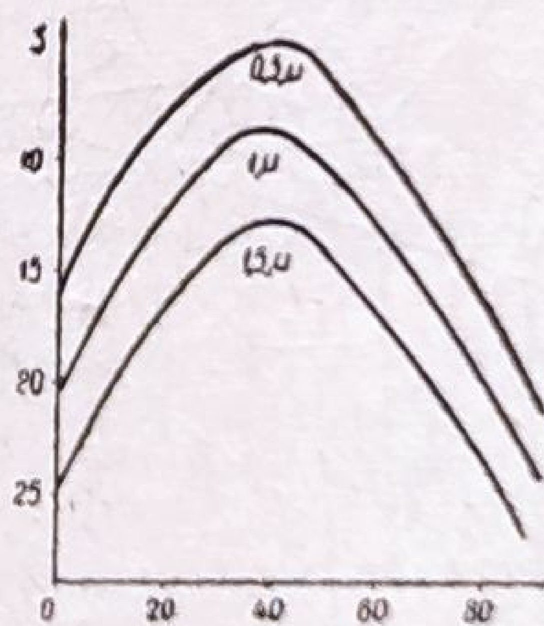


Fig. 281. — Solubilitatea SO_4Ca la diferite dimensiuni ale cristalelor.

3. In soluţii răcite, procesul de creştere a unor cristale în detrimentul altora decurge încet, iar în soluţii fierbinţi cu mult mai repede. Cum însă precipitatele formate din cristale foarte mici, fie că trec prin porii hârtiei de filtru, fie că înfundă filtrul foarte repede şi de aceea nu se filtrează decât foarte încet, sporirea dimensiunilor cristalelor este uneori necesară în tehnică ca şi la lucrările de analiză cantitativă, când pierderea unei părţi din substanţă (chiar dacă aceasta este infinit de mică), falsifică toate rezultatele. In majoritatea cazurilor, atunci când vrem să obţinem o creştere a cristalelor, nu trebue decât să lăsăm cristalele să stea în soluţie câteva ore. Uneori, când avem de a face cu substanţe foarte greu solubile, este mai bine să fierbem soluţia un timp oarecare, deoarece prin încălzire (din cauza creşterii solubilităţii şi accelerării difuziei), creşterea unor cristale în detrimentul celorlalte are loc cu mult mai repede.

Cea mai importantă şi cea mai caracteristică proprietate a cristalelor este *anisotropia*, adică variaţia proprietăţilor unui cristal (rezistenţa, conductibilitatea calorică şi luminoasă, viteza de dizolvare, etc.) cu direcţiunea. Acestui fapt, şi anume vitezei diferite cu care cresc suprafeţele diferite ale crista-

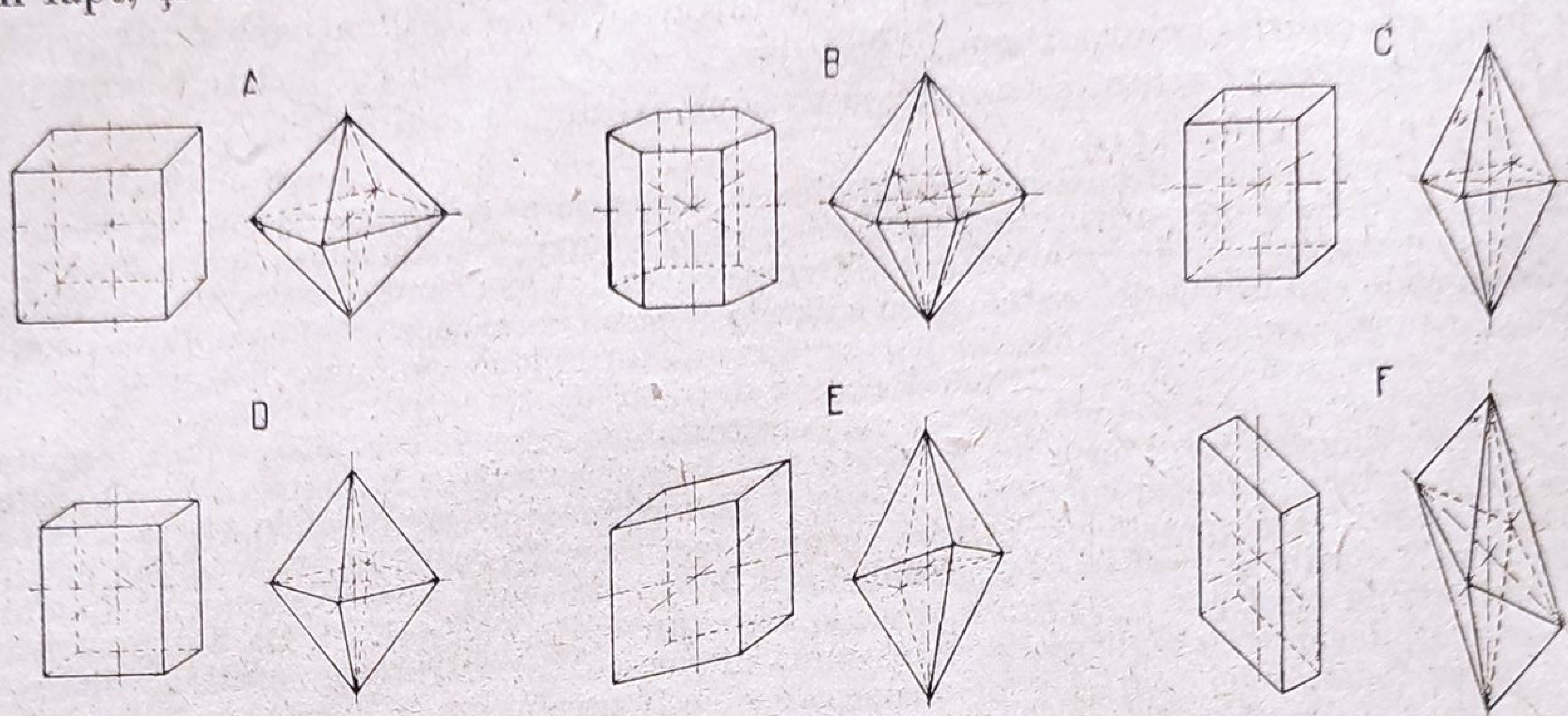


Fig. 282. — Forme prismatice şi piramidale ale cristalelor.

lului, i se datoreşte diversitatea *formelor cristaline*, dintre care unele din cele mai simple sunt arătate în fig. 282.

Forma exterioară a cristalului poate fi caracterizată prin *simetria* lui mai mare sau mai mică. Aceasta depinde de prezenţa sau absenţa unor *elemente anumite de simetrie*, dintre care fac parte *centrul*, *planul* şi *axa de simetrie*.

Sub *centrul de simetrie* se înţelege acel punct care împarte în două părţi egale toate liniile drepte care leagă suprafeţele exterioare ale cristalului duse în orice direcţie.

După cum se vede din fig. 283, un cub are centrul său de simetrie în *C*.

Atunci când un cristal are un *plan de simetrie* (π sau P), o parte a cristalului este identică cu cealaltă, fiind ca şi imaginea acesteia în oglindă. Dacă considerăm din acest punct de vedere cubul (fig. 283) constatăm că prin el se pot duce 3 plane de simetrie (π) prin mijlocul laturilor şi 6 astfel de plane (P) prin vârfurile lui.

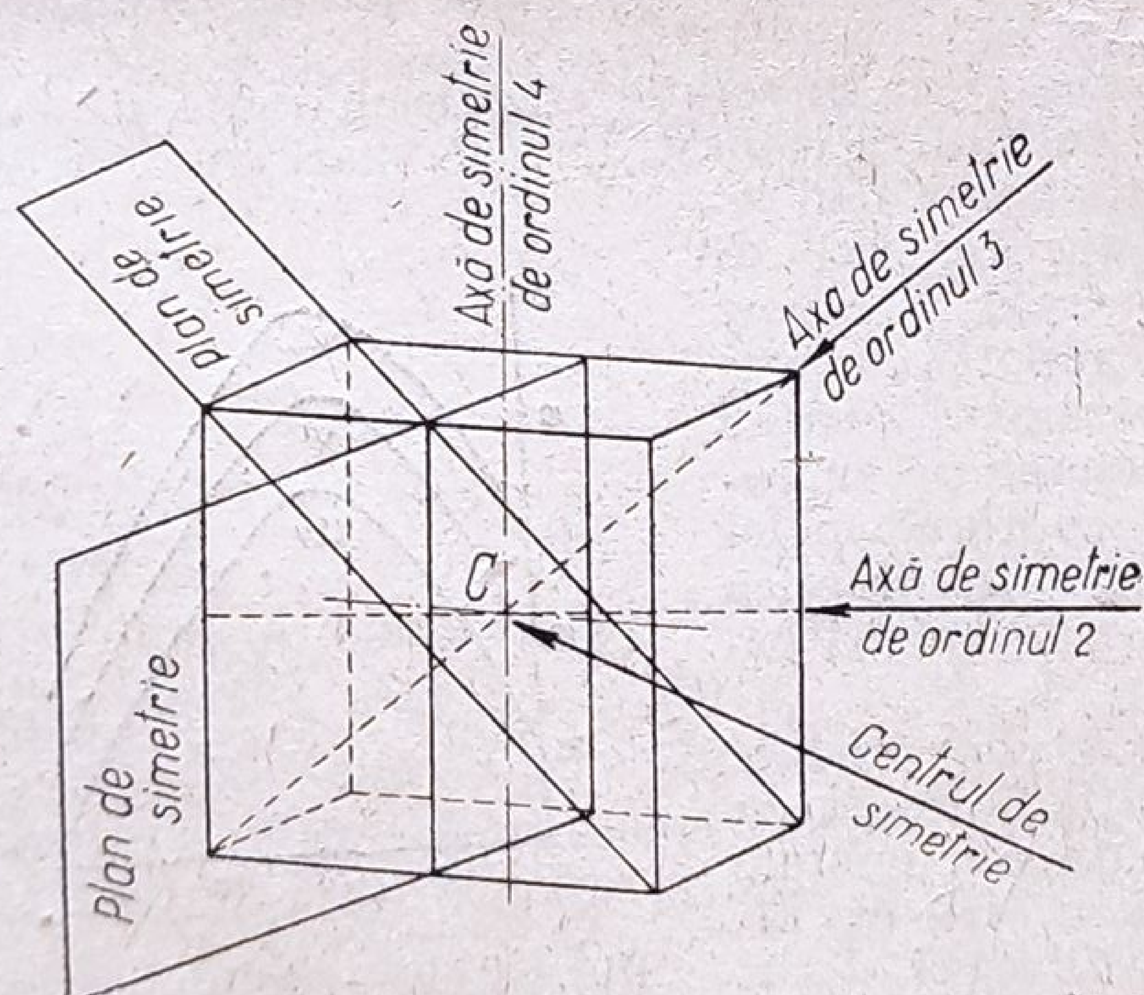


Fig. 283. — Elementele de simetrie ale cubului.

Dacă la un cristal se poate duce o *axă de simetrie* (λ sau L,) aceasta înseamnă că printr'o rotaţie anumită în jurul acestei axe poziţia nouă se va supra-

pune exact cu cea veche: gradul axelor este determinat de unghiul de rotaţie exprimat în fracţiuni din 360, necesar pentru o astfel de suprapunere.

Este clar că în cazul unei rotaţii complete de 360^0, fiecare figură se suprapune cu ea însăşi şi deci o axă de simetrie de gradul 1, cum este denumită în cazul acesta, nu caracterizează nimic. Pentru cristale sunt caracteristice axele de simetrie binare, ternare, cvaternare şi senare (2, 3, 4 şi 6). Astfel, cubul (fig. 283) are 3 axe de simetrie cvaternare (care trec prin mijlocul suprafeţelor), 4 ternare (prin vârfurile opuse) şi 6 binare (care trec prin mijlocul laturilor).

Simetria sumară a cubului se caracterizează în *cristalografie* (ştiinţa care se ocupă de cristale) prin următoarele simboluri: $3\lambda^4\ 4\lambda^3\ 6L^2\ C\ 3\pi\ 6P$. După cum se vede, cubul are foarte multe elemente de simetrie. O figură ideală din punct de vedere simetric este sfera.

4. Toate diversele forme cristaline ale diferitelor substanţe pot fi cuprinse în 6 sisteme cristalografice. Dacă plasăm axele de coordonate în interiorul cristalului, suprafeţele acestuia vor tăia pe aceste axe segmente de o lungime anumită. Sistemul cristalografic din care face parte un cristal, se determină printr'o aşezare relativă a axelor de coordonate în cristal şi din raportul dintre lungimile segmentelor delimitate pe aceste axe.

Exemple din formele cele mai simple, piramidale şi prismatice, ale diferitelor sisteme, sunt arătate în fig. 282.

1. *Sistemul cubic.* Toate cele 3 axe sunt perpendiculare unele faţă de celelalte şi egale între ele. Cele mai simple forme ale acestui sistem sunt *cubul* şi *octaedrul* (fig. 282 *A*).

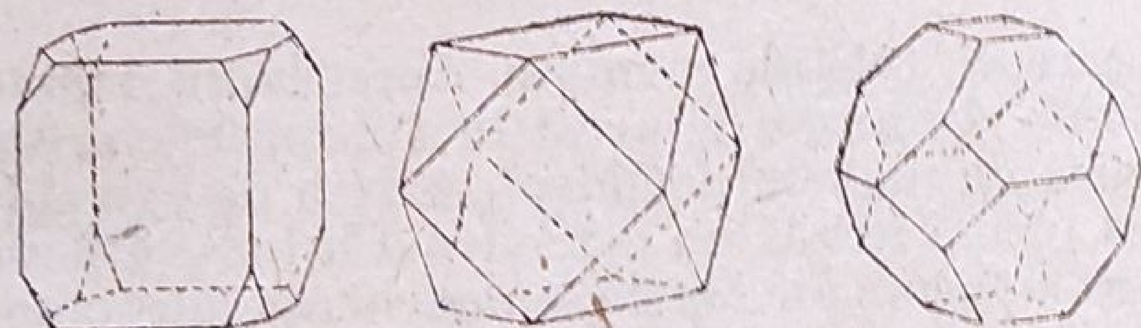


Fig. 284. — Combinaţii ale cubului şi octaedrului.

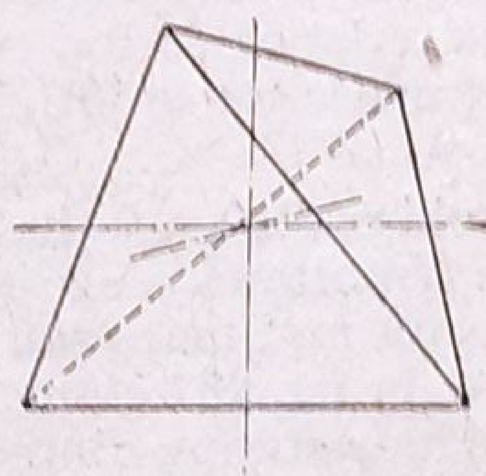


Fig. 285. — Tetraedrul.



Fig. 286. Romboedrul.

De multe ori se întâlnesc diferitele combinaţii ale acestor 2 forme (fig. 284). O formă importantă a sistemului cubic este *tetraedrul* (fig. 285). Din numărul total al cristalelor studiate, 8% fac parte din sistemul cubic. In formele acestui sistem cristalizează multe metale, diamantul, NaCl, KCl, ZnS, $Pb(NO_3)_2$ etc.

2. *Sistemul exagonal*, spre deosebire de celelalte, se caracterizează prin *patru* axe de simetrie, dintre care una, cea principală, este perpendiculară faţă de celelalte trei, care formează între ele unghiuri egale cu 60^0. Aceste trei axe au aceeaşi lungime, iar cea principală poate să fie mai lungă sau mai scurtă decât celelalte. *Prisma* şi *piramida* (fig. 282*B*) sunt formele cristaline de bază ale acestui sistem. O formă importantă este şi *romboedrul* (fig. 286). 7% dintre toate cristalele cunoscute ţin de sistemul exagonal. In sistemul exagonal, cristalizează multe elemente chimice, apa, SiO_2, HgS, $NaNO_3$, etc.

3. *Sistemul tetragonal.* Toate cele trei axe sunt perpendiculare între ele. Două dintre acestea sunt egale, iar a treia, cea mai importantă poate fi mai lungă sau mai scurtă decât celelalte. Formele principale ale acestui sistem sunt *prisma pătrată* şi *octaedrul cu baza pătrată* (fig. 282 *C*). 5% dintre substanţele studiate din acest punct de vedere, cristalizează în sistemul tetragonal, ca de exemplu: Sn, SnO_2 şi unele săruri.

4. *Sistemul rombic.* Toate cele trei axe sunt perpendiculare unele faţă de celelalte, însă diferă în lungime. Formele principale ale acestui sistem sunt arătate în fig. 282 D. In acest sistem cristalizează KNO_3, K_2SO_4, $PbSO_4$, etc. şi multe minerale care împreună constitue 28% din numărul total al cristalelor studiate.

5. *Sistemul monoclinic.* Două axe sunt perpendiculare una față de cealaltă, a treia, fiind înclinată față de planul primelor două, rămâne perpendiculară față de una din aceste axe (fig. 282, *E*). In sistemul monoclinic cristalizează $KClO_3$, $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, zahărul și altele. Cele mai multe cristale fac parte din sistemul acesta cristalin (cca 42%).

6. *Sistemul triclinic.* Toate cele trei axe formează unghiuri diferite una cu cealaltă, având și lungimi diferite (fig. 282, *E*). Este clar că formele cristaline ale sistemului triclinic sunt cele mai variate. In acest sistem cristalizează $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, etc., în general cca 10% din totalitatea cristalelor studiate.

5. Forma cristalină depinde mai ales de însăși natura substanței respective. Viteza relativă a creșterii suprafețelor cristalului depinde într'o măsură mai mică sau mai mare atât de natura solventului cât și de prezența în soluție a unor impurități oarecare (urme). De aceea se poate schimba în mod artificial forma cristalină obișnuită a substanței respec-

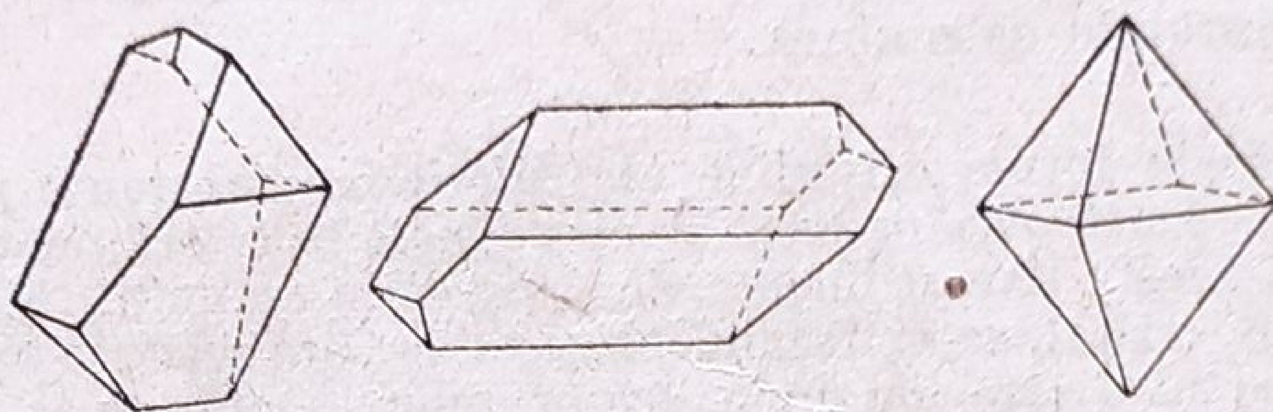


Fig. 287. – Cristalele de tipul octaedric.

tive. Așa, de exemplu, sarea de bucătărie care cristalizează de obicei sub formă cubică, atunci când conține urme de uree, cristalizează sub formă de octaedri. Alaunii dimpotrivă, pentru care este caracteristică forma octaedrică, cristalizează sub formă de cuburi în prezența ureei. In mod practic nu se întâlnesc însă astfel de schimbări artificiale ale formelor cristalelor.

6. In condiții obișnuite se obțin foarte rareori cristale regulate. Acest lucru depinde mai ales de creșterea simultană a acestor cristale. In afară de acest lucru, formele cristalelor diferă într'o măsură mai mare sau mai mică de modelul lor ideal. Astfel, de exemplu, ambele cristale arătate în fig. 287 stânga, au ca formă ideală un octaedru. Cu toate diferențele, evident destul de importante, dintre acestea și forma lor ideală, apartenența lor octaedrică se poate dovedi prin mărimea unghiurilor dintre suprafețele lor corespunzătoare. Aceste unghiuri rămân totdeauna invariabile, în ciuda oscilațiilor celor mai importante în jurul modelului ideal, fiind caracteristice pentru un anumit tip de cristale.

7. Pentru cristalele naturale este caracteristică așa numita *structură cu aspect de mozaic.* De mult s'a presupus și după aceea s'a dovedit experimental de către o serie de savanți, că cristalele mari nu sunt perfect omogene, ci că ele sunt formate dintr'o mulțime de cristale mici, care au crescut împreună și a căror poziție unele față de celelalte, nu corespunde întocmai unor așezări regulate. Aceste cristale mici pot avea diferite dimensiuni, care depind de natura substanței și de condițiile în care s'au format. De obicei aceste cristale sunt atât de mici, încât nu pot fi direct observate. Numai bismutul metalic, a cărui structură cu aspect de mozaic se poate observa la microscop, constitue o excepție din acest ultim punct de vedere.

Am amintit în cap. III, § 7 că studiul *structurii interioare* a cristalelor a devenit posibil abia după lucrările lui Laue, făcute în anul 1912. Mai târziu au fost stabilite metode mai exacte și mai simple cu ajutorul razelor Röntgen. In prezent se cunosc structurile interioare ale cristalelor multor combinații chimice, mai ales, pentru cele de tipul cel mai simplu — AB și AB_2.

8. Incă din anul 1784, Haouy a stabilit că o condiție necesară pentru crearea unor forme determinate de cristal este așezarea *regulată* a particulelor care intră în compoziția cristalului. De aceea în fiecare cristal trebue să avem suprafețele paralele la distanțe egale unele față de celelalte și ocupate de același număr de particule (fig. 288). Studiul structurii

interioare a cristalelor se bazează pe *interferența* razelor Röntgen atunci când acestea sunt reflectate de o serie de astfel de suprafețe paralele. Această teorie este studiată mai amănunțit în optică, dar noi o vom analiza aici numai în măsura necesară pentru înțelegerea principiilor de bază ale metodei de analiză a cristalelor cu ajutorul razelor Röntgen.

Pentru ca fenomenul de interferență să poată să aibă loc în genere este necesar ca distanța dintre două suprafețe vecine de reflecție să nu fie *mai mică* decât jumătate din lungimea de undă a razei reflectate. Față de razele de lumină vizibile (cu lungimi de undă 4000...7000 Å), aceste condiții sunt respectate în sisteme, ca de exemplu: straturi de petrol pe apă sau de oxizi de pe suprafețele incandescente ale metalelor. In ambele cazuri, în urma interferenței razelor solare, obținem culorile curcubeului de o anumită nuanță (colori de „revenire" în cazul metalelor).

In cazul unor cristale dintre cele mai simple se poate calcula ușor că distanța dintre suprafețele de reflecție este cu mult mai mică decât distanța necesară pentru ca să aibă loc interferența razelor de lumină vizibilă. Așa, de exemplu, un mol de NaCl cântărește 58,455 g și conține $6,02 \cdot 10^{23}$ molecule. Greutatea fiecărei molecule este deci:

Fig. 288. — Suprafețele de reflecție ale cristalelor NaCl.

$$\frac{58,455 \text{ g}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 9,710 \cdot 10^{-23} \text{ g}.$$

Sarea de bucătărie cristalizează sub formă cubică, densitatea cuburilor fiind 2,173. De aici reiese că un cm^3 de cristale de NaCl conține:

$$\frac{2,173 \text{ g}}{9,710 \cdot 10^{-23} \text{ g}} = 2,239 \cdot 10^{-22}$$

molecule sau o cantitate dublă de ioni, adică $4,478 \cdot 10^{22}$ ioni. Fiecare ion ocupă deci o parte din volumul unui cub egal cu

$$\frac{1 \text{ cm}^3}{4,478 \cdot 10^{22}} = 2,23 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Latura unui astfel de cub este deci

$$d = \sqrt[3]{2,23 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,814 \text{ Å}$$

Se poate deci vedea că această lungime, care corespunde distanței dintre două suprafețe vecine de reflecție a cristalului NaCl, este de mii de ori mai mică decât lungimea de undă a razelor de lumină vizibilă. Razele Röntgen se comportă însă altfel, deoarece pentru ele se pot obține lungimi de undă care să nu depășească câteva zecimi dintr'un Angström, adică să satisfacă complet condițiile de interferență amintite mai sus.

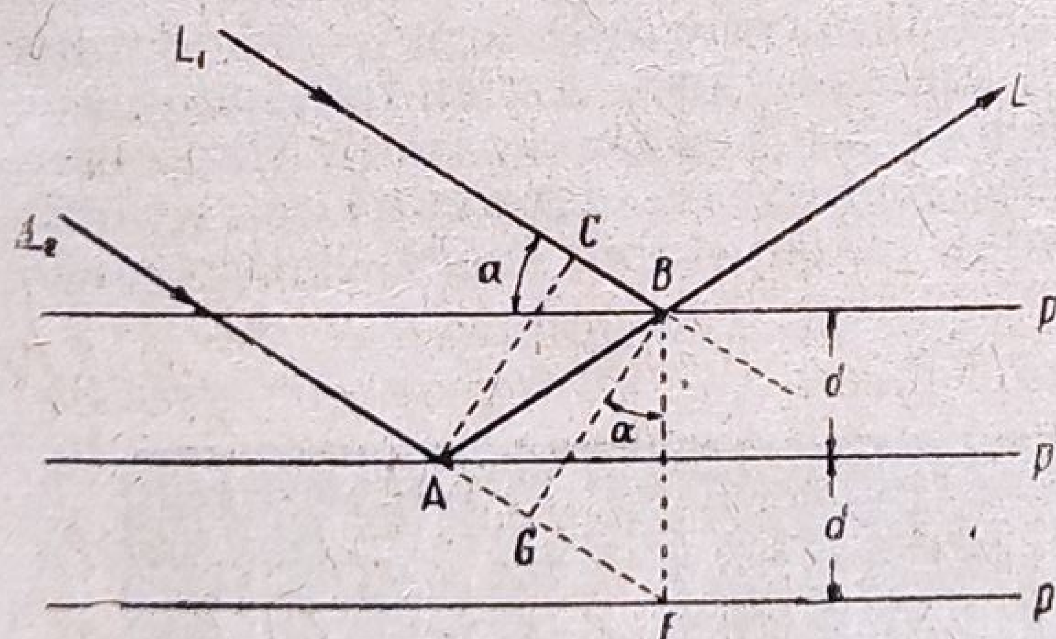


Fig. 289. — Schema interferenței razelor.

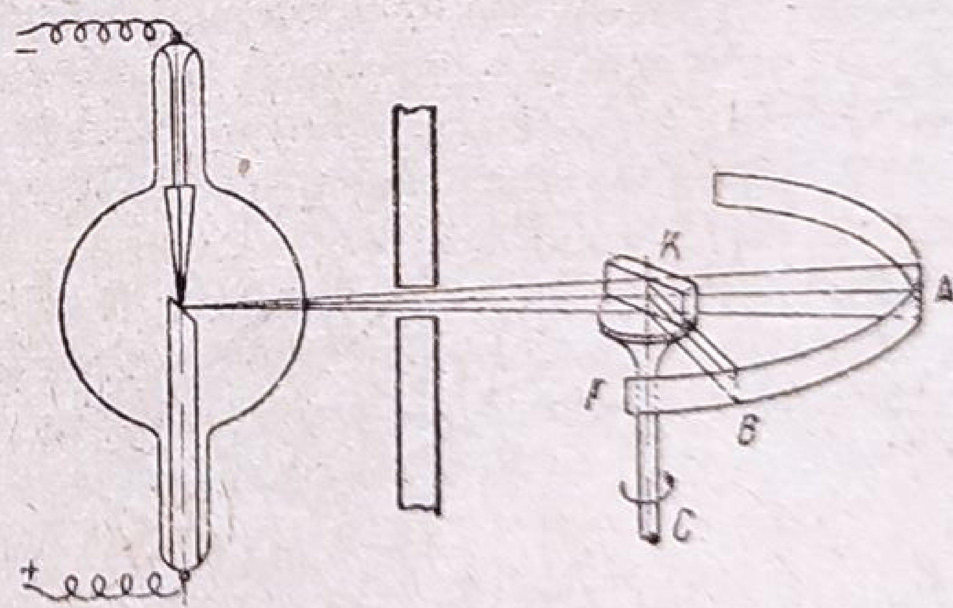


Fig. 290. — Schema dispozitivului lui Bragg.

9. Pentru studiul caracterului acestui fenomen ne servim de schița din fig. 289. Pe suprafețele paralele ale cristalului (P), care se află la o distanță d una față de cealaltă, cad două raze paralele (L_1 și L_2) sub un unghiu α. Aceste raze au aceeași lungime de undă (λ).

Fiecare din aceste raze este reflectată în parte de fiecare din aceste suprafețe, trecând totodată în parte prin ele. In cazul fig. 289, acea parte a razelor L_1 și L_2 (care ne interesează în cazul de față), reflectate respectiv de suprafețele 1 și 2, se contopesc într'o rază reflectată comună L. Deoarece raza a doua (L_2) trebue să parcurgă (până la punctul B) un drum mai lung, ea rămâne în urma primei raze cu o distanță egală cu $AB - CB$. Dacă acestei distanțe îi corespunde un număr întreg de unde, adică dacă ea poate să fie exprimată sub formă de $AB - CB = n\lambda$ (în care n este un număr întreg) și dacă ambele raze reflectate se întâlnesc (în punctul B), atunci acestea interferând, se intensifică și raza reflectată comună, devine mai strălucitoare. In cazul contrar însă, când pentru un anumit λ, d și α distanța $AB - CB$ nu corespunde unui număr întreg de unde, în urma interferenței se obține o stingere completă și deci raza reflectată dispare și nu se mai observă.

Din fig. 289 se poate determina legătura dintre λ, d și α, pentru care există o rază reflectată comună:

$$n\lambda = AB - CB = AB - AG = AE - AG = GE = BE \sin \alpha = 2\, d \sin\alpha.$$

Unghiurile sub care cad razele și care satisfac această condiție, sunt determinate de relația $\sin\alpha = \frac{n\ \lambda}{2d}$. De aceea, în cazul sării de bucătărie, razele cu o lungime de undă de 0,440 Å vor fi reflectate de suprafețele cubului numai în cazul unor unghiuri al căror $\sin\ \alpha = \frac{n \,.\, 0,440}{2 \,.\, 2,814} = n \cdot 0,0782$, de unde reies următoarele:

n	1	2	3	4	ș.a.m.d.
α	4°29′	9°	13°34′	18°14′	ș.a.m.d.

Odată cu creșterea lui n, intensitatea razei de lumină reflectate scade simțitor. Din cauza aceasta, cele mai bune rezultate se obțin în cazul $n = 1$.

Fig. 291. — Röntgenograma AlN după metoda lui Bragg.

Deoarece α și n pot fi determinate direct din datele experimentale, în röntgenoscopie avem de a face cu următoarele relații (*condițiile lui Bragg*): $n\lambda = 2d \sin\alpha$, iar valorile pentru λ și d rămân necunoscute. Cunoscând însă una din aceste valori, putem determina ușor pe cea de a doua. Astfel, folosindu-ne de cristalele de NaCl (pentru care d, după cum s'a arătat mai sus, se determină direct din densitate), putem stabili lungimile de undă ale razelor Röntgen obținute dintr'o sursă oarecare. Invers, întrebuințând raze cu o anumită lungime de undă, putem determina distanța dintre diferitele suprafețe de reflecție ale cristalului studiat și cunoscând pe acestea, putem determina structura interioară a cristalului (după anumite legi ale röntgenoscopiei).

Fig. 292. — Schema dispozitivului lui Debye-Scherer.

Fig. 293. — Röntgenograma Cu după metoda lui Debye-Scherer.

10. Cercetarea experimentală a structurii interioare a cristalelor nu se face de obicei după metoda lui Laue (fig. 61), ci după una din metodele analizate mai jos. După metoda *„cristalului în rotaţie"* (Bragg, 1913), un mănunchiu subţire de raze Röntgen monocromatice (adică de aceeaşi lungime de undă) se îndreaptă spre cristalul K (fig. 290), fixat pe un postament, căruia îi putem imprima o mişcare de rotaţie C. O parte din raze care trec prin cristal fără a se reflecta, ne dau pe placa fotografică F o pată A, iar în celelalte părţi ale plăcii pata nu se formează decât atunci când este respectată condiţia lui Bragg, amintită mai sus. Totuşi, atunci când suportul C se învârteşte încet, intervine un moment dat în care această condiţie este respectată: pe placă apare atunci pata B. In timpul rotaţiei suportului C, după ce raza se stinge, ea apare din nou ş.a.m.d. In fig. 291 se poate vedea o röntgenogramă AlN obţinută prin metoda cristalului de rotaţie (pata centrală A este întunecată).

11. Cristalele necesare pentru cercetările cu ajutorul metodei lui Bragg trebue să fie destul de mari. Astfel de cristale însă nu se pot obţine întotdeauna. In această privinţă, experienţele după metoda lui *Debye-Scherer* (1916) sunt cu mult mai avantajoase, deoarece în acest caz se pot întrebuinţa cristale foarte mici sub formă de pulbere. Schema dispozitivului lui Debye-Scherer este arătată în fig. 292. Un fascicul rotund de raze monocromatice, care trece printr'un orificiu al diafragmei de plumb, cade pe vergeaua K formată din pulberea cristalină presărată a substanţei ce se examinează. Deoarece în această vergea cristalele sunt aşezate desordonat, între acestea se află întotdeauna un număr anumit ale căror suprafeţe sunt într'o poziţie ce respectă condiţiile lui Bragg. Astfel nu mai este necesară mişcarea de rotaţie a vergelei iar pe placa fotografică F pe lângă pata centrală A se obţin o serie de dungi (fig. 293), care ne permit a determina constantele caracteristice pentru substanţa cristalină dată. Fiind cu mult mai simplă decât metoda lui Bragg în privinţa preparării materialului supus experimentării, cât şi prin mersul experienţei, metoda lui Debye-Scherer se caracterizează însă printr'o exactitate mai mică, necesitând calcule mai complicate. Cu toate că micşorarea dimensiunilor cristalelor supuse experienţii determină o extindere mai mare a liniilor de pe Röntgenograme, acestea permit totuşi să se tragă concluzii precise (cel puţin de un caracter mai general) chiar pentru particule al căror diametru nu depăşeşte câţiva mμ. In aceasta constă avantajul mare al metodei lui Debye-Scherer datorită căreia s'a putut, între altele, rezolva problema structurii interioare a particulelor coloidale şi a multor substanţe „amorfe".

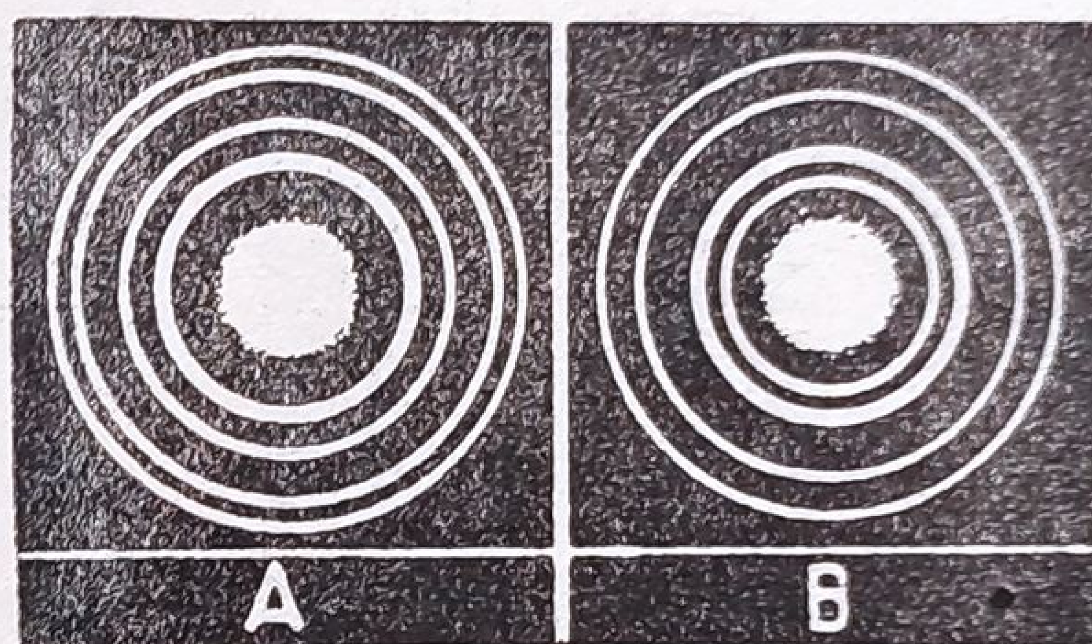


Fig. 294. — Difracţia razelor Röntgen (A) şi a electronilor (B) în trecerea lor printr'o placă de ZnO.

12. Reflecţia razelor Röntgen de pe suprafeţele cristalului este condiţionată de dispersiunea *electronilor* lor, intrând în compoziţia particulelor ce umplu suprafaţa dată. Este clar că pentru unul şi acelaşi grad de umplere a suprafeţelor cu particule, dispersiunea (şi deci şi reflecţia), trebue să fie cu atât mai puternică cu cât numărul electronilor din fiecare particulă este mai mare.

Analizând din acest punct de vedere cristalul, de exemplu NaF şi ştiind că numărul particulelor sale este de 2 ori mai mare decât numărul moleculelor, putem enunţa în privinţa naturii acestor particule următoarele două presupuneri: *a*) cristalul este format din atomi neutri de Na şi F şi *b*) cristalul conţine ioni de Na^+ şi F^-. Pe baza primei supoziţii trebue să ne aşteptăm ca razele Röntgen să fie reflectate mai puternic de pe suprafeţele ocupate de atomii de Na (11 electroni) decât de pe suprafeţele ocupate de atomii de F (9 electroni). Pe baza celei de a doua, reflecţia trebue să fie aceeaşi, deoarece fiecare dintre ioni conţine câte 10 electroni.

După cum ne arată experienţa, intensitatea razelor reflectate de diferitele suprafeţe este aceeaşi. Acest lucru dovedeşte că un cristal NaF nu este alcătuit din atomi, ci din ioni. Un rezultat analog s'a obţinut şi pentru MgO.

13. Faptul că reflecția razelor Röntgen este condiționată de prezența electronilor și depinde de numărul lor, limitează într'un anumit mod aplicarea metodelor röntgenoscopice pentru studiul structurii cristalelor. Așa, de exemplu, ea nu permite determinarea directă a așezării ionilor H^+ în rețea. In afară de aceasta, se întâmpină dificultăți mari în ceea ce privește rezolvarea chestiunii structurii produșilor formați din atomi cu un număr atomic foarte mare și din atomi cu un număr foarte mic în acelaș timp. Astfel, de exemplu, pentru LiJ razele care sunt reflectate de ionii Li^+ (numai 2 electroni) sunt atât de slabe în comparație cu razele reflectate de ionii de J^- (54 electroni), încât poziția litiului în rețeaua cristalină nu poate fi deloc determinată direct pe raza röntgenogramei LiJ,(ci se stabilește printr'o metodă indirectă, după așezarea ionilor J^-). Pe de altă parte, gradul de dispersiune care depinde de numărul electronilor, ne explică de ce prin plăcile de Be (4 electroni) razele Röntgen trec ușor, iar cele de Pb (82 electroni) le absorb puternic. Prin aceasta se explică și faptul că razele Röntgen pătrund ușor prin corpul omenesc, care constă aproape exclusiv din elemente cu numere atomice mici.

14. După cum s'a amintit mai sus (IV, § 2, 9), un fascicol de electroni are aceeași comportare în privința difracției ca și razele Röntgen (fig. 294). Această analogie a permis elaborarea definitivă a metodei de cercetare a structurilor numită „*electronografică*", asemănătoare în principiu cu metoda röntgenografică, având însă unele particularități importante.

In cazul determinării structurii prin metoda electronografică, se îndreaptă un fascicol de electroni asupra obiectului studiat, electroni puși în mișcare cu o viteză anumită de către un câmp electric de o intensitate anumită. Dacă E este diferența de potențial a câmpului accelerator (în volți), atunci lungimea de undă corespunzătoare fascicolului de electroni (în Angströmi) este determinată de relația $\lambda = \sqrt{150/E}$. Astfel, de exemplu, un fascicol de electroni cu $x = 0,1$ Å se formează la o diferență de potențial de 15 000 volți.

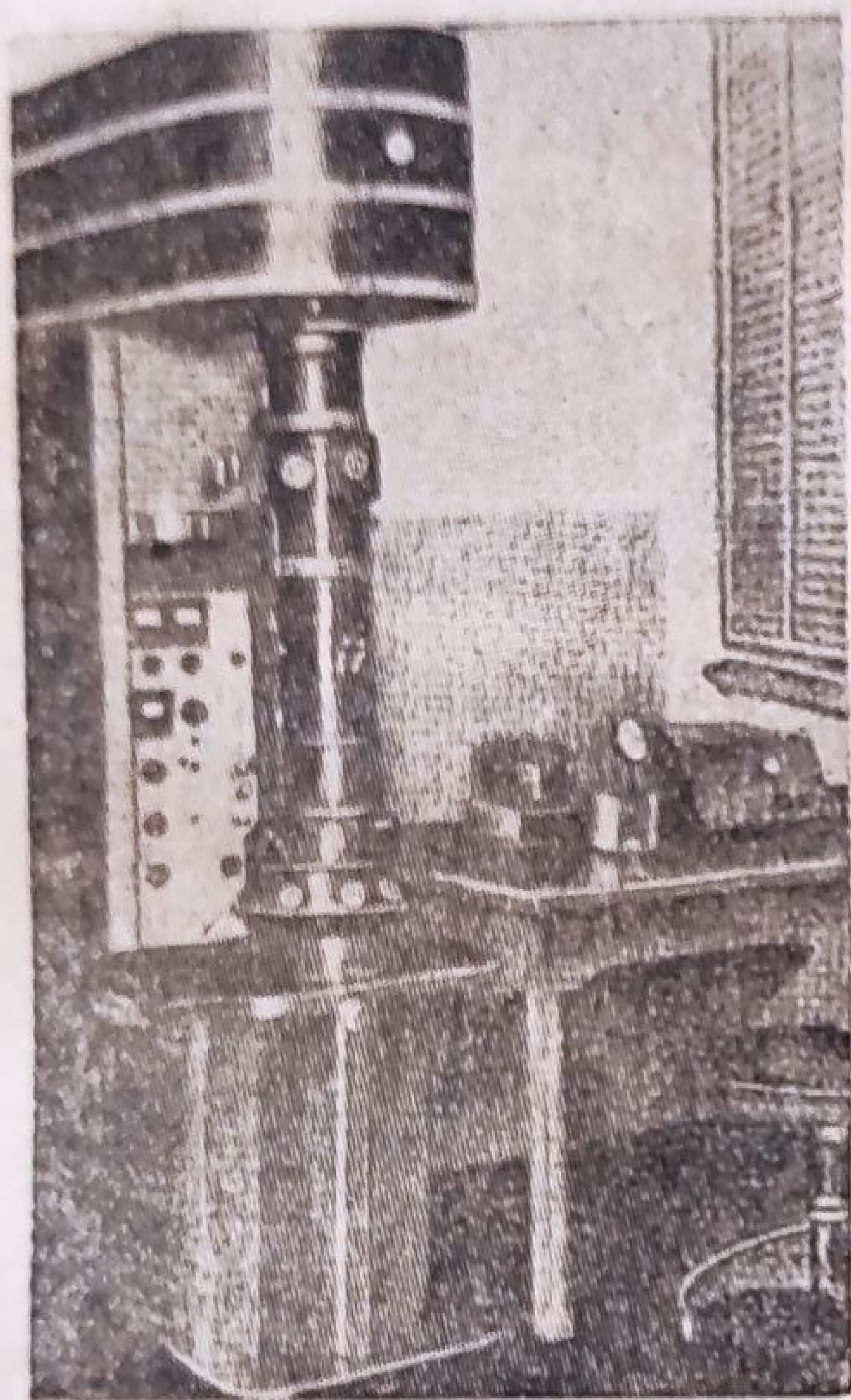


Fig. 295. — Aspectul unui microscop electronic.



Fig. 296. — Fotografia electronică a pulberii de wolfram.

In timp ce razele Röntgen pătrund în cristal la o anumită adâncime, fascicolul de electroni este complet reflectat de suprafețele sale superioare. Din această cauză ne servim de razele Röntgen mai ales atunci când vrem să studiem structura *interioară* a cristalelor. Dimpotrivă, electronografia ne ușurează studiul straturilor *superficiale* ale corpurilor solide ceea ce are o însemnătate mare mai ales în domeniul catalizei heterogene.

Aceste două metode pot fi folosite pentru determinarea structurii substanțelor nu numai în stare cristalină, (sau lichidă), dar și în stare gazoasă. In acest scop un fascicol de raze Röntgen sau electroni se îndreaptă către un jet de vapori ai substanței de cercetat.

Cu toate că moleculele sunt așezate desordonat într'un astfel de jet, totuși prezența în toate aceste molecule a atomilor care au o poziție determinată în spațiu și perfect identică în toată masa, condiționează caracterul regulat al liniilor de pe fotografiile obținute, ceea ce ne permite să stabilim, cu ajutorul acestor fotografii, structura internă a moleculelor supuse cercetării.

Din punct de vedere principial, metodele de mai sus nu sunt complet echivalente, deoarece difracția razelor Röntgen se datorește mai ales electronilor, iar difracția razelor catodice mai ales nucleelor atomice. Cu alte cuvinte, cu ajutorul metodei röntgenografice,

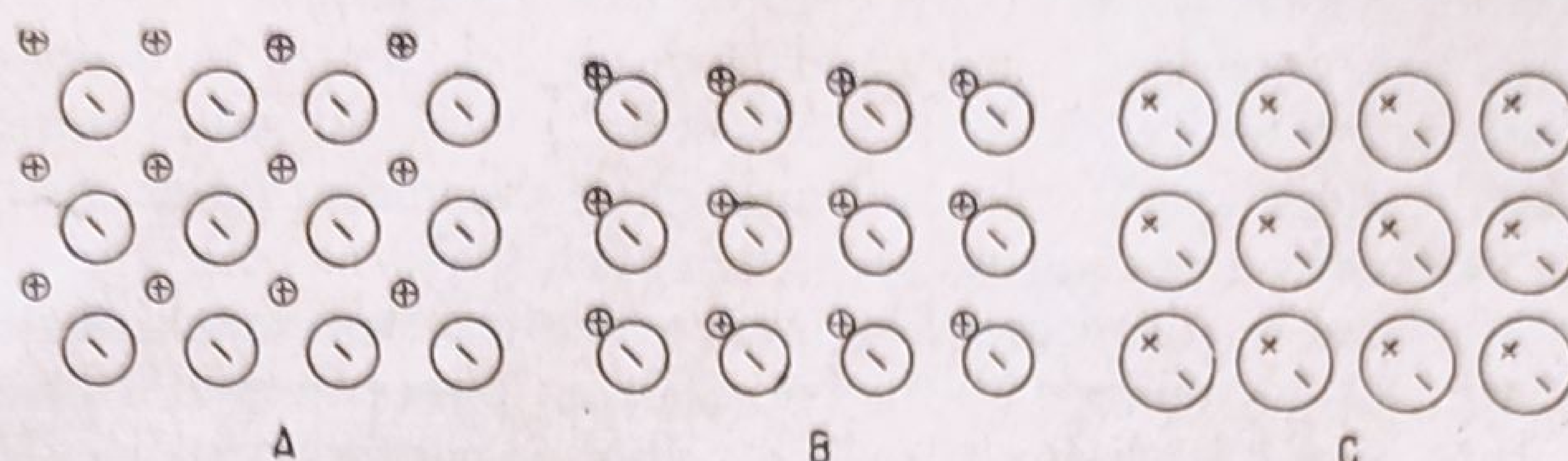


Fig. 297. — Schema rețelelor ionice și moleculare.

se determină așezarea în spațiu a centrelor de greutate a *norilor electronici* din atomi, iar cu ajutorul metodei electronografice se determină așezarea în spațiu a *centrelor de greutate a nucleelor* lor. Totuși, de regulă, ambele metode se întrebuințează în practică împreună, obținându-se astfel rezultatele identice.

Metoda electronografică este mai avantajoasă decât cea röntgenografică prin faptul că timpul de expunere necesar obținerii unei fotografii clare a fascicolului de raze difractate este cu mult mai scurt. De aceea această metodă își găsește întrebuințare cu mult mai largă și majoritatea covârșitoare a structurilor moleculare se stabilește cu ajutorul metodei electronografice.

15. Posibilitatea de a imprima o direcție anumită fascicolului de electroni cu ajutorul unor câmpuri electrice și magnetice, a servit la construirea așa numitului *microscop electronic*. Limita de mărire a unui astfel de microscop se ridică teoretic la 100 milioane

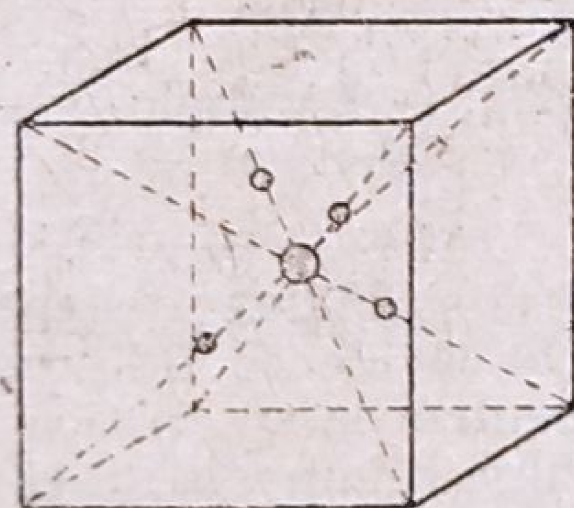


Fig. 298. — Celula elementară a cristalului SnJ_4.

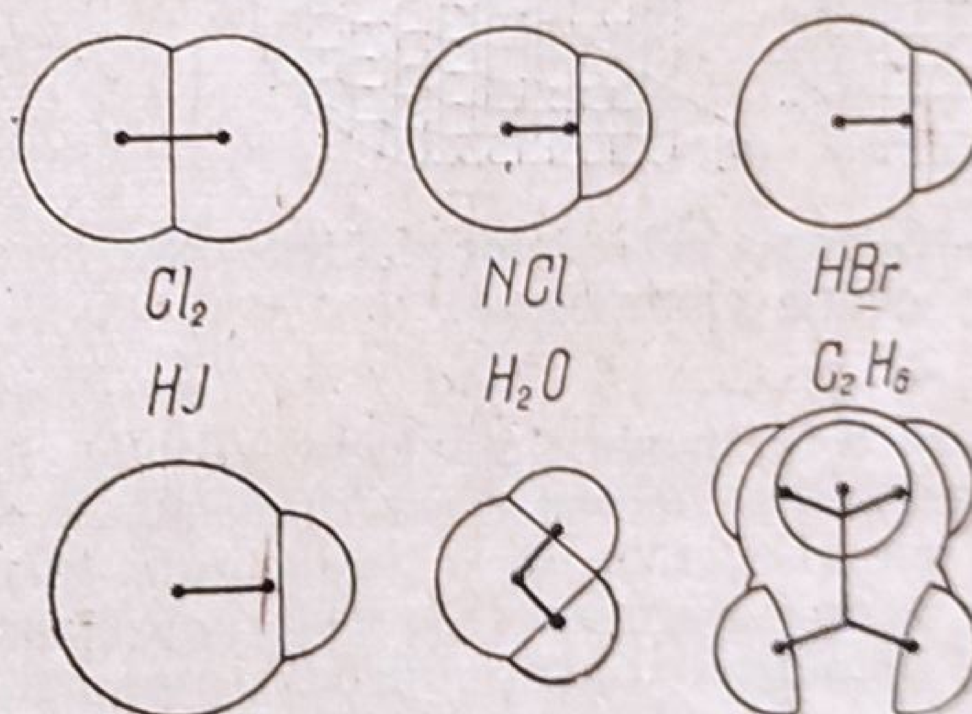


Fig. 299. — Modele de forma moleculară.

de ori, față de cca 2000 ori, cifră caracteristică microscopului obișnuit. In practică s'au obținut, cu ajutorul acestui microscop, imagini mărite de 1 milion de ori.

Aspectul unui microscop electronic este arătat în fig. 295. Pentru a înlătura dispersiunea electronilor provocată de moleculele pe care aceștia îi întâlnesc, în interiorul acestui microscop trebue să fie un vacuum înalt, ceea ce constitue desavantajul principal al microscopului electronic din punct de vedere al ușurinței determinării.

In fig. 296 este prezentată pentru exemplificare fotografia pulberii fine de wolfram, mărită de 30 000 de ori cu ajutorul microscopului electronic. Fotografia ne arată concret că suprafața particulelor este acoperită cu ace cristaline subțiri, a căror existență nu era

cunoscută înainte. Din acest exemplu se poate vedea marea însemnătate pe care o are microscopia electronică pentru studiul structurilor superficiale. De asemenea și alte perspective nu mai puțin importante se deschid într'o serie de alte domenii.

Natura particulelor care umplu ochiurile rețelei spațiale a cristalului (fig. 60), poate să fie stabilită în cazul combinațiilor chimice pe baza tipurilor principale ale legăturilor de valență. Astfel, în cazul combinațiilor de tip *ionic* rețeaua cristalului va fi alcătuită din ioni distincți așezați regulat (*A*, fig. 297). Latura cea mai caracteristică a unor astfel de rețele constă în aceea că fiecare ion are aceeași comportare față de toți ceilalți ioni de semn contrar care îl înconjoară. Astfel individualitatea moleculelor se pierde complet, întregul cristal fiind parcă o moleculă de proporții gigantice (III, § 7).

La combinațiile de tipul *covalent* însă, rețeaua este alcătuită din molecule distincte (*B*, fig. 297). Schema *C* din fig. 297 se poate considera drept un caz intermediar; cu toate că aci ionii au început deja să se formeze, ei sunt încă strâns legați în perechi distincte. Din această cauză o astfel de rețea se apropie, din punct de vedere al caracterului ei general, de tipul molecular.

16. După cum s'a amintit mai sus (III, § 7, 1), fiecare rețea moleculară poate fi despărțită în rețelele distincte atomice, din care este alcătuită, fapt care permite deter-

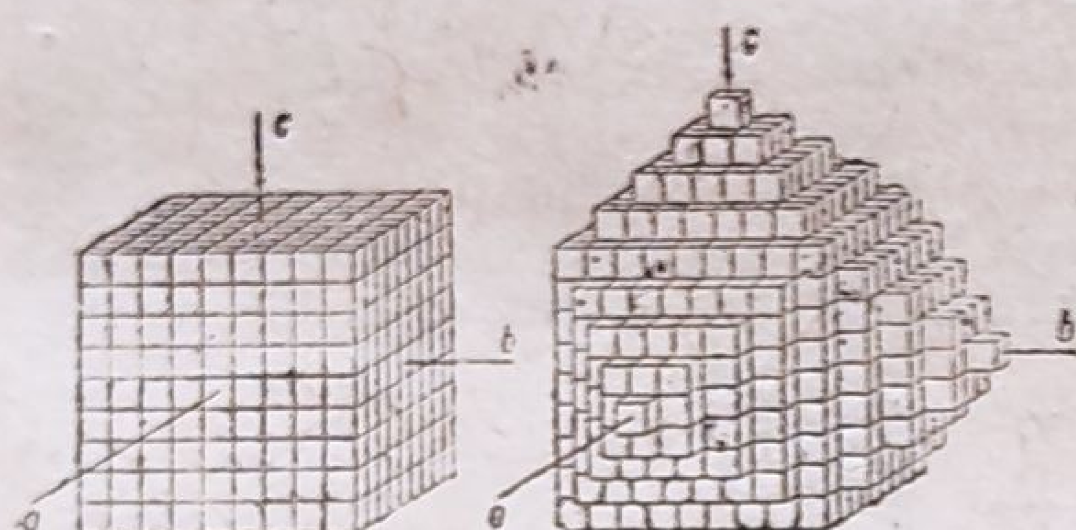


Fig. 300. — Schema cristalelor alcătuite din celule elementare.

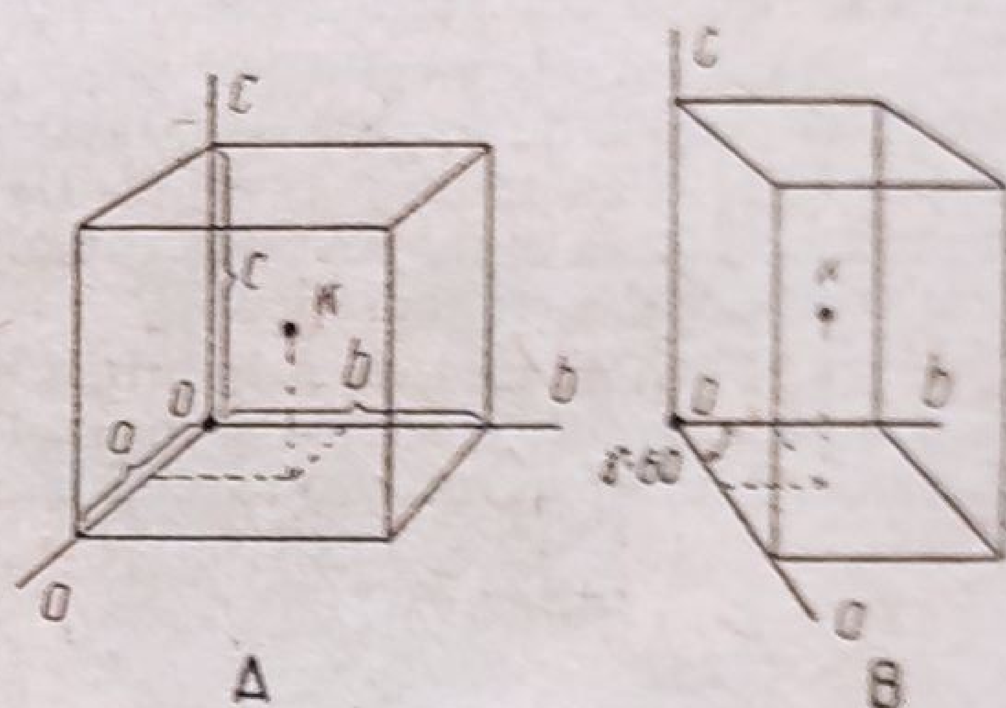


Fig. 301. — Exemple de celule elementare.

minarea așezării în spațiu a nucleelor atomice (vezi fig. 298) și stabilirea distanței dintre acestea. Dacă aceste distanțe intermoleculare *d*, cât și razele covalente ale atomilor care rezultă din ele (III, § 5) au o importanță fundamentală pentru caracteristica structurii moleculelor, atunci din punct de vedere al structurii cristalului, o importanță și mai mare o reprezintă distanțele dintre molecule, care pot fi despărțite în același mod prin raze intermoleculare de contact, caracteristice pentru atomi. In cele de mai jos sunt redate valorile unor astfel de raze pentru următoarele elemente:

Raze intermoleculare de contact (Å)

H	C	N	O	F	P	S	Cl	As	Se	Br	Sb	Te	J
1,2	1,7	1,5	1,40	1,35	1,9	1,85	1,80	2,0	2,00	1,95	2,2	2,20	2,15

Pe baza acestor valori se pot construi formele de modele moleculare arătate în fig. 299 (mărite de 30 milioane de ori). Acestea reprezintă o încercare de a fixa forma exterioară a moleculelor, adică a sferei limitate de acțiune în spațiu a atomilor din care sunt alcătuite.

Volumul cel mai mic posibil pentru rețeaua cristalină spațială, care posedă încă toate particularitățile structurii ei, poartă denumirea de *celulă elementară* a

rețelei respective. Intregul cristal poate fi construit prin alipirea unor astfel de celule elementare în 3 direcții din spațiu, după cum este arătat în fig. 300. Iată dece atunci când vrem să cunoaștem structura unui cristal oarecare, trebue să cunoaștem *forma* celulei elementare, *dimensiunile* ei cât și *așezarea* în interiorul ei a diferitelor particule care alcătuesc și cristalul, aceasta este suficient.

Să analizăm, de exemplu, celula elementară arătată în fig. 301, *A*. Aceasta are forma unui cub. De aceea axele de coordonate *a*, *b*, *c* sunt perpendiculare una față de celelalte, adică α ($\measuredangle\, aOc$) $= \beta$ ($\measuredangle\, bOc$) $= \gamma$ ($\measuredangle\, aOb$) $= 90^0$. Segmentele tăiate de acest cub pe aceste axe de către fețele cubului sunt de asemenea egale, adică, $a=b=c$. Aceste rapoarte ($\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ și $a = b = c$) determină complet *forma* celulei elementare respective. Dimensiunile ei sunt determinate de lungimea unei laturi, notată în cazul acesta de obicei prin a_w. Poziția particulelor este determinată de trei coordonate (a,b,c) care sunt centrele lor. Valoarea numerică a acestora ne dă în fracțiuni lungimile laturilor respec-

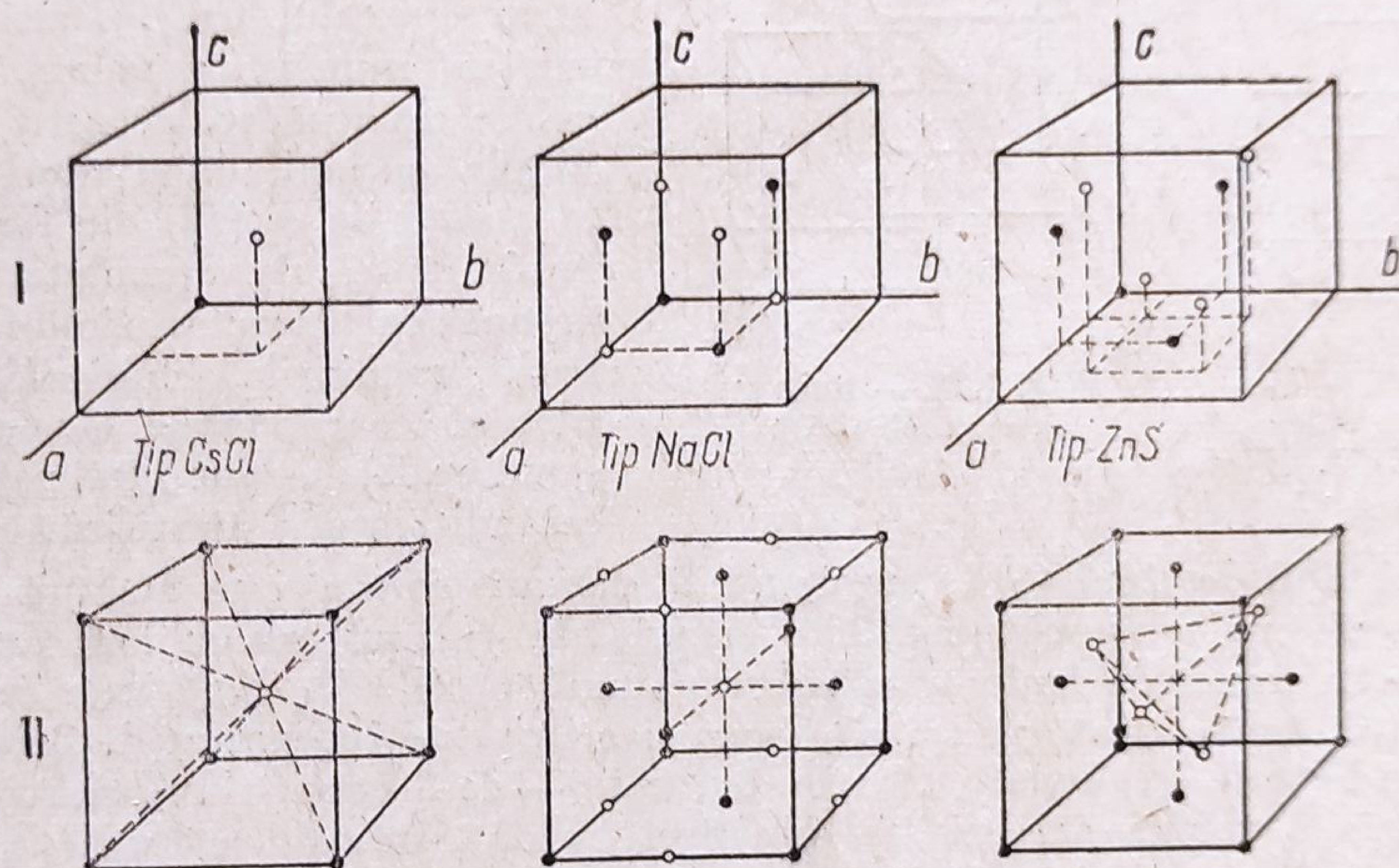


Fig. 302. — Cele mai obișnuite structuri ale combinațiilor binare.

tive ale celulei elementare, originea coordonatelor fiind unul din unghiurile ei Coordonatele particulelor *O* și *K* vor fi (000) și respectiv (1/2, 1/2, 1/2). Distanța minimă între centrele ambelor particule (constanta rețelei, *d*) se poate calcula pe bază de calcule geometrice. In cazul de față, aceasta este egală cu jumătate din diagonala cubului, adică :

$$d = \frac{1}{2} a_W \sqrt{3}$$

17. Ceva mai complicată este celula elementară din fig. 301 *B*, în care unghiul *aOb* nu mai este drept, iar lungimea uneia din laturi (*c*) diferă de celelalte două. In astfel de cazuri, pentru caracteristica formei cât și a dimensiunilor celulei, trebue să cunoaștem neapărat și mărimile γ și *c*. Aceste mărimi sunt de obiceiu exprimate în fracțiuni sub forma de fracție *c*/*a*. Pentru celula elementară arătată în fig. 301 *B*, avem următoarele carac-

teristice : $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 60°$; $a = b$, $c/a = 1{,}63$. Coordonatele particulelor arătate în această figură, sunt egale cu (000) și respectiv (2/3, 1/3, 1/2).

Așezarea particulelor cristalului, adică structura rețelei lui depinde mai întâi de toate de compoziția chimică a substanței care cristalizează. Astfel în cazul unei combinații de tip *ionic*, rolul principal îl joacă *tipul* ei AB, AB_2, A_2B_3, etc.). Pentru combinațiile ionice *binare* cele mai simple (adică alcătuite numai din două părți) se întâlnesc mai ales structurile arătate în fig. 302. In partea de sus a figurii (I) sunt arătate o serie de celule elementare de formă cubică, în care punctele albe și negre reprezintă ioni de sens contrar. Structura celulei elementare de tipul CsCl a fost analizată mai sus (fig. 301, *A*). Așezând una lângă alta o serie de astfel de celule (după suprafețele cubului) putem astfel construi cristalul CsCl. Dacă ne limităm numai la volumul unei celule elementare, aceasta se va umple cu ioni, după cum vedem în rândul de jos (*II*) din fig. 302. Astfel de celule completate, împreună cu caracteristicele lor de bază (unghiurile, lungimile laturilor și coordonatele elementelor structurale) se pot întâlni deobicei în literatura științifică.



Fig. 303. — Rețeaua cubică simplă.

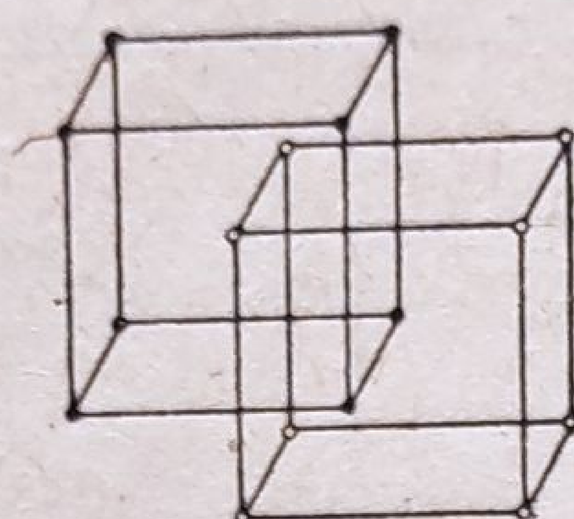


Fig. 304. — Schema structurii CsCl.

Cristalul de tipul CsCl (numit *tipul cubului centrat*) este alcătuit parcă din 2 rețele cubice simple (fig. 303) completate într'un caz cu ioni Cs^+, iar în al doilea rând cu ioni Cl^- și așezate unul în celălalt, după cum se vede în fig. 304. Aci se poate vedea că fiecare ion Cs^+ este înconjurat de 8 ioni de Cl^- echidistanți și invers, fiecare ion Cl^- — de 8 ioni Cs^+. Astfel *cifra de coordinație* a rețelei acestui tip este egal cu opt. In cazul clorurii de cesiu $a_W = 4{,}12$ Å și $d = 3{,}63$ Å.

Rețeaua cea mai des întâlnită aparține combinației AB, de exemplu pentru NaCl (fig. 302), a cărei celulă elementară conține opt ioni, patru pozitivi și patru negativi. Fiecare dintre acești ioni este înconjurat la o distanță ($d = 1/2\, a_W$) de șase ioni de semn contrar (ceeace se poate observa ușor pentru ionul central, care se află în centrul cubului din partea de jos a fig. 302). Cifra de coordonație a rețelei de acest tip este deci egal cu șase. Pentru sarea gemă $a_W = 5{,}62$ Å și $d = 2{,}81$ Å.

Rețeaua sulfurii de zinc (ZnS) reprezintă un exemplu pentru al treilea tip de structură caracteristică pentru combinațiile AB. In ea, celula elementară (fig. 302) conține de asemenea opt ioni, așezați totuși altfel decât în cazul NaCl. Cifra de coordinație a rețelei de acest tip este egală cu patru. Distanța între ionii de sens contrar $d = 1/4\, a_w \sqrt{3}$. In cazul sulfurii de zinc avem: $a_w = 5{,}39$Å și $d = 2{,}33$ Å.

18. Structurile cele mai caracteristice pentru combinațiile de tipul AB_2 (numite *ternare*), sunt arătate în fig. 305. In cristalele *fluorurii de calciu* (CaF_2) fiecare ion Ca^{2+} este înconjurat de opt ioni F^-, iar fiecare dintre aceștia de patru ioni Ca^{2+}. Astfel cifra de coordinație a rețelei este opt și patru. Pentru fluorura de calciu $a_w = 5{,}45$ Å și $d = 2{,}36$ Å.

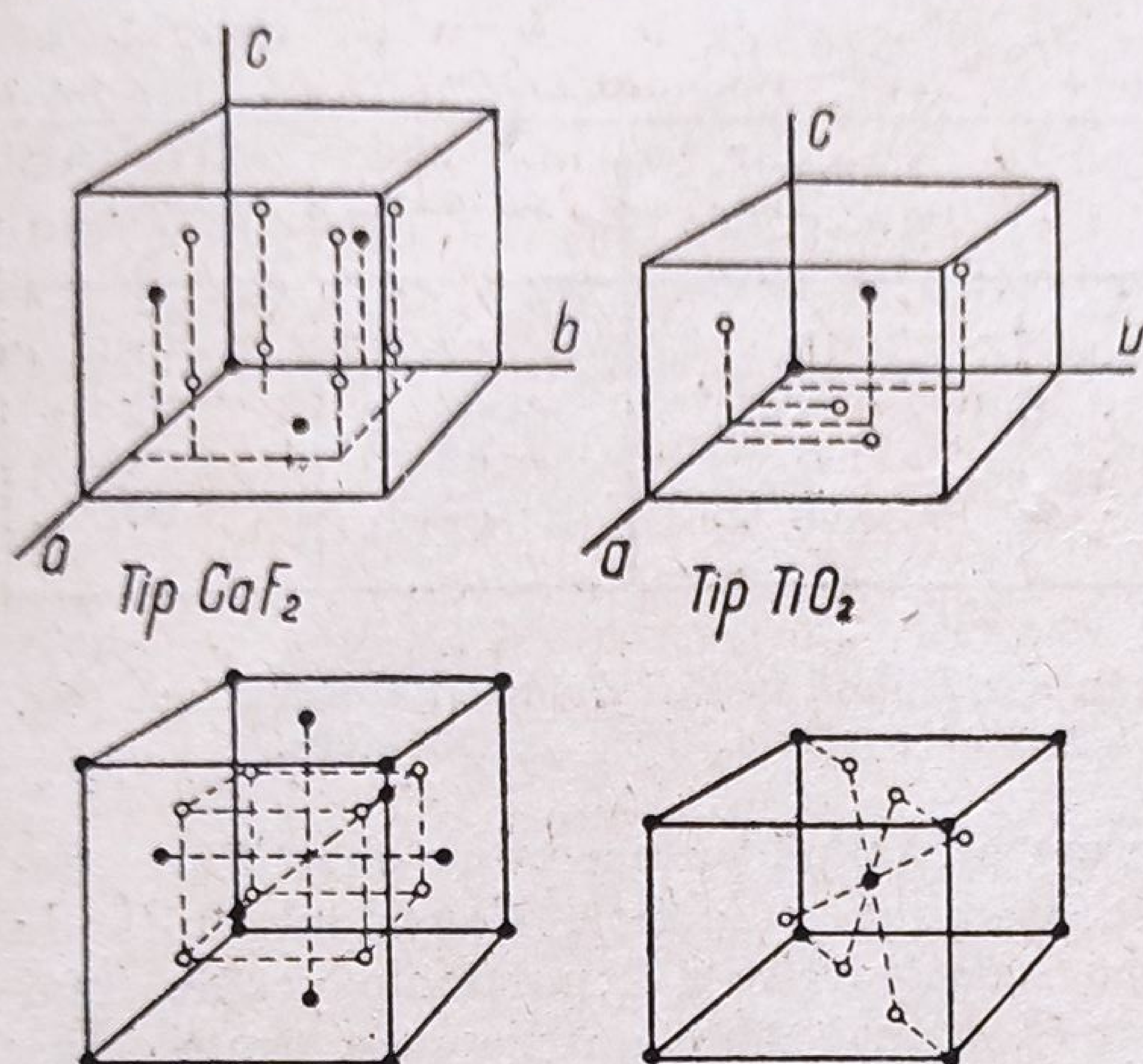


Fig. 305. — Cele mai obișnuite structuri pentru combinațiile ternare.

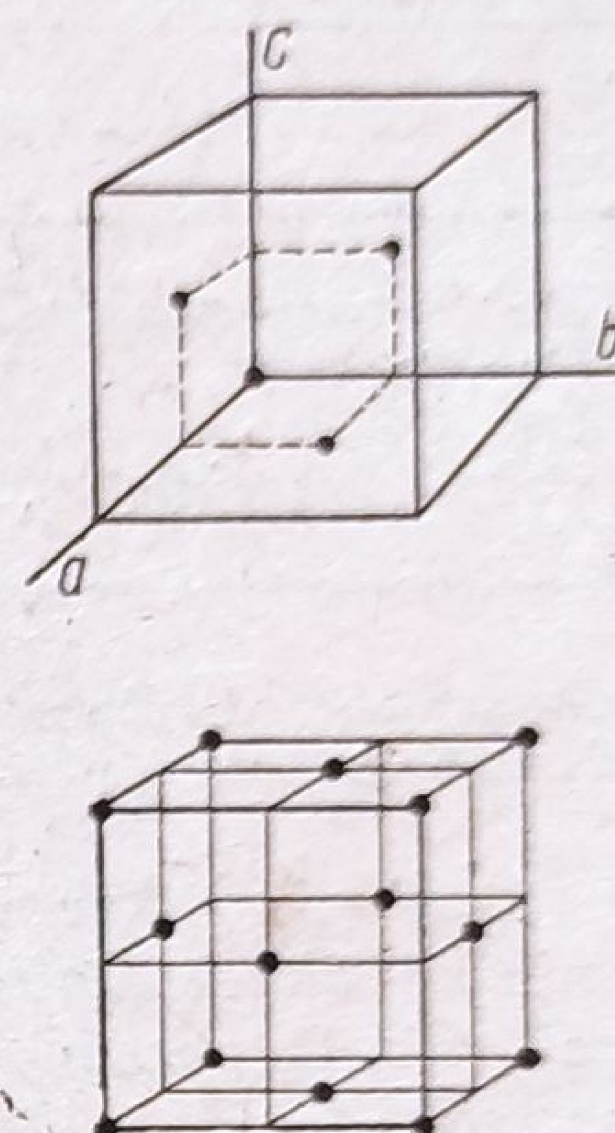


Fig. 306. — Cubul cu suprafețele centrate.

Spre deosebire de fluorura de calciu care face parte din sistemul regulat de cristale, *rutilul* (TiO_2) cristalizează în sistemul pătrat și muchia celulei sale elementare c nu este egală cu celelalte două. Fiecare ion Ti^{4+} este înconjurat de șase ioni O^{2-}, iar fiecare dintre aceștia de 3 ioni Ti^{4+}. Rețeaua este caracterizată deci de numerele 6 și 3. In cazul rutilului avem : $a = b = 4{,}58$ Å, $c/a = 0{,}645$ ($c = 2{,}95$ Å), $d = 1{,}97$ Å.

19. Pentru *elementele chimice* (mai ales metalele), în afara structurii de tipul cubului centrat, cele mai caracteristice rețele sunt cele de tipul *cubului cu fațetele centrate* (fig. 306), precum și cele de tipul zis *exagonal* (celula elementară din fig. 301 *B*); ca exemplu poate să servea-

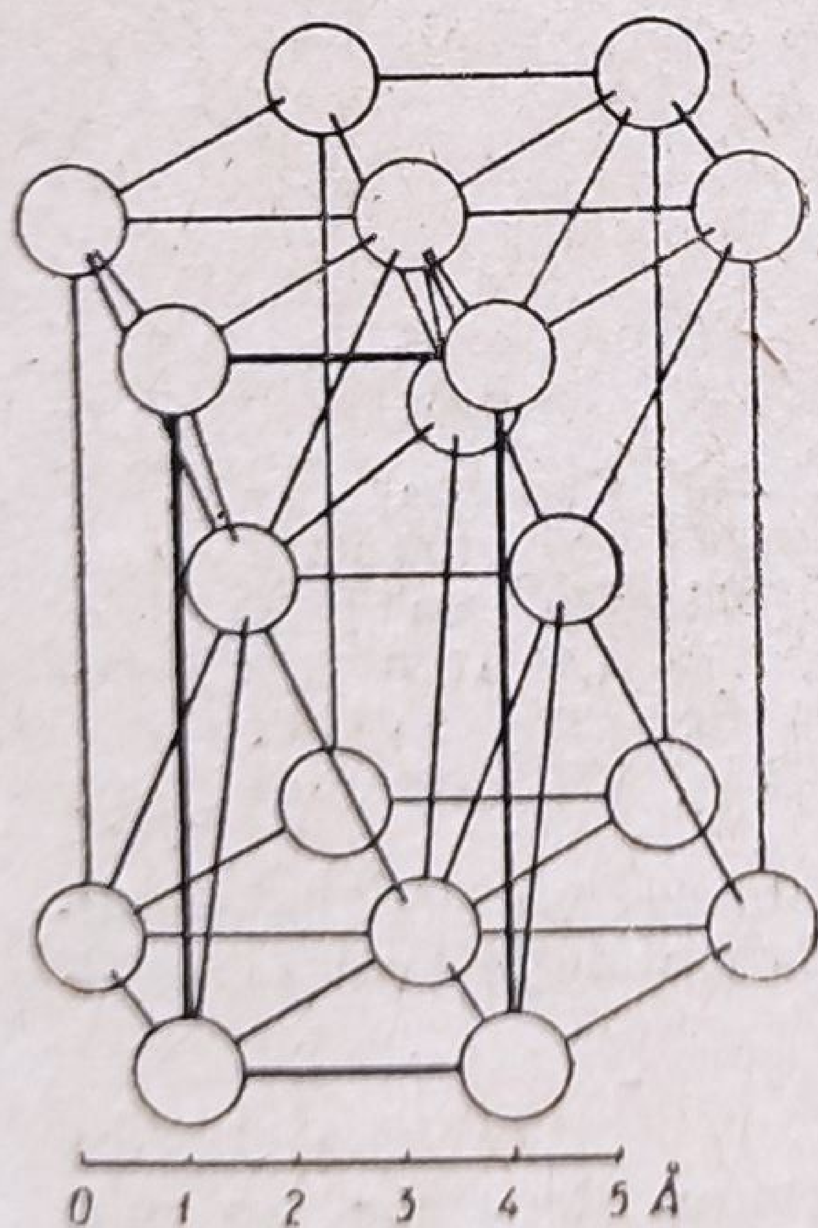


Fig. 307. — Rețeaua magneziului metalic.

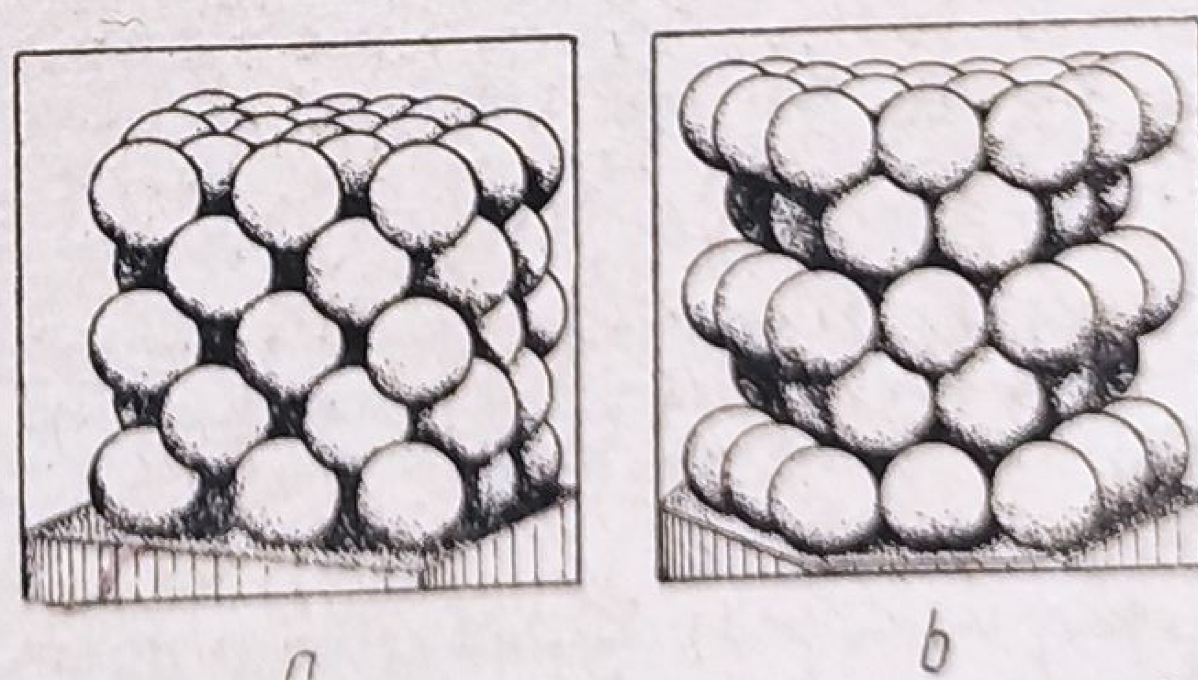


Fig. 308. — Așezarea cea mai compactă a sferelor.

scă rețeaua metalică a magneziului arătată în fig. 307. Numărul caracteristic pentru aceste două structuri este egal cu 12. In primul caz avem $d = 1/2 a_w \sqrt{2}$, în cel de al

doilea caz $d = a$. Ambele structuri admit o așezare a sferelor (care în mod rudimentar pot reprezenta atomii), cât mai compactă de o densitate egală în toate părțile. O astfel de așezare a sferelor pentru ambele cazuri este arătată în fig. 308.

20. In cazul când sferele au aceeași rază, se deosebesc următoarele moduri de așezări ale lor în spațiu:

Felul așezării	Numărul caracteristic	Spațiul ocupat %	Spațiul liber %
De densitate maximă	12	74	26
Cub centrat	8	68	32
Cub simplu	6	52	48
Formă tetraedrică (diamant)	4	34	66

După cum se vede din aceste date, chiar în cazul unor așezări de densitate maximă (fig. 308), mai mult de o pătrime din volum aparține spațiului liber dintre sfere.

Cunoscând distanța d din rețeaua cristalină putem pune chestiunea determinării *dimensiunilor absolute* ale atomilor și ionilor. Considerându-le de formă sferică, putem socoti d egal cu *suma razelor* a 2 particule vecine (mai exact *sfera lor de activitate*). Este clar că atunci când ambele sunt egale, raza fiecăreia este egală cu $d/2$. Dacă elementul are o structură cristalină de tipul moleculelor gigantice (III, § 7), această relație ne dă și raza atomului lui.

21. In tabela de mai jos sunt redate valorile razelor atomice pentru structurile de tip metalic:

Razele atomilor metalelor (Å)

Li	Be													
1,57	1,13													
Na	Mg	Al												
1,92	1,60	1,43												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ca	Zn	Ga	Ge	As
2,36	1,97	1,65	1,45	1,36	1,28	1,31	1,27	1,26	1,24	1,28	1,37	1,39	1,39	1,48
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
2,53	2,16	1,81	1,60	1,47	1,40		1.32	1,34	1,37	1,41	1,52	1,57	1,58	1,61
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Cl
2,74	2,25	1,86	1,59	1,46	1,41	1,37	1,34	1,35	1,38	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82

Valorile de mai sus ale razelor atomice se referă la rețelele metalelor cu cifra de coordinație cea mai obișnuită 12. Trecând la exemple când cifrele de coordinație sunt 8, 6 și 4, razele atomilor se micșorează proporțional cu 3, 4 și 12%.

In cazul rețelelor ionice, situația se complică oarecum, deoarece nu mai putem împărți pe d în 2 părți egale. Cunoscând valoarea lui d în rețelele unei serii de săruri — NaF, $NaCl$, KCl, etc. — atunci când vrem să găsim razele ionilor lor, trebue să determinăm în prealabil care parte din d se referă la cationi ș care parte la anioni. Bineînțeles că necunoscând raza nici unuia dintre ioni, nu putem

face o astfel de determinare. Dimpotrivă cunoaşterea cel puţin a unei raze ne dă posibilitatea de a determina pe toate celelalte.

Valorile cele mai exacte care au servit pentru determinări ulterioare au fost obţinute pentru ionii F^- (1,33 Å) şi pentru O^{2-} (1,32 Å). Aceste valori au fost obţinute de Wasastern în 1922 cu ajutorul metodelor optice. După ce au fost găsite aceste raze, determinarea razelor celorlalte elemente nu a mai prezentat dificultăţi. Aşa, de exemplu, ştiind că *d* al reţelei NaF este : 2,31 Å, printr'o simplă scădere putem determina raza ionului Na^+ = cu 2,31 — 1,33 = 0,98Å. Pornind dela razele cationilor putem determina cu precizie şi razele anionilor.

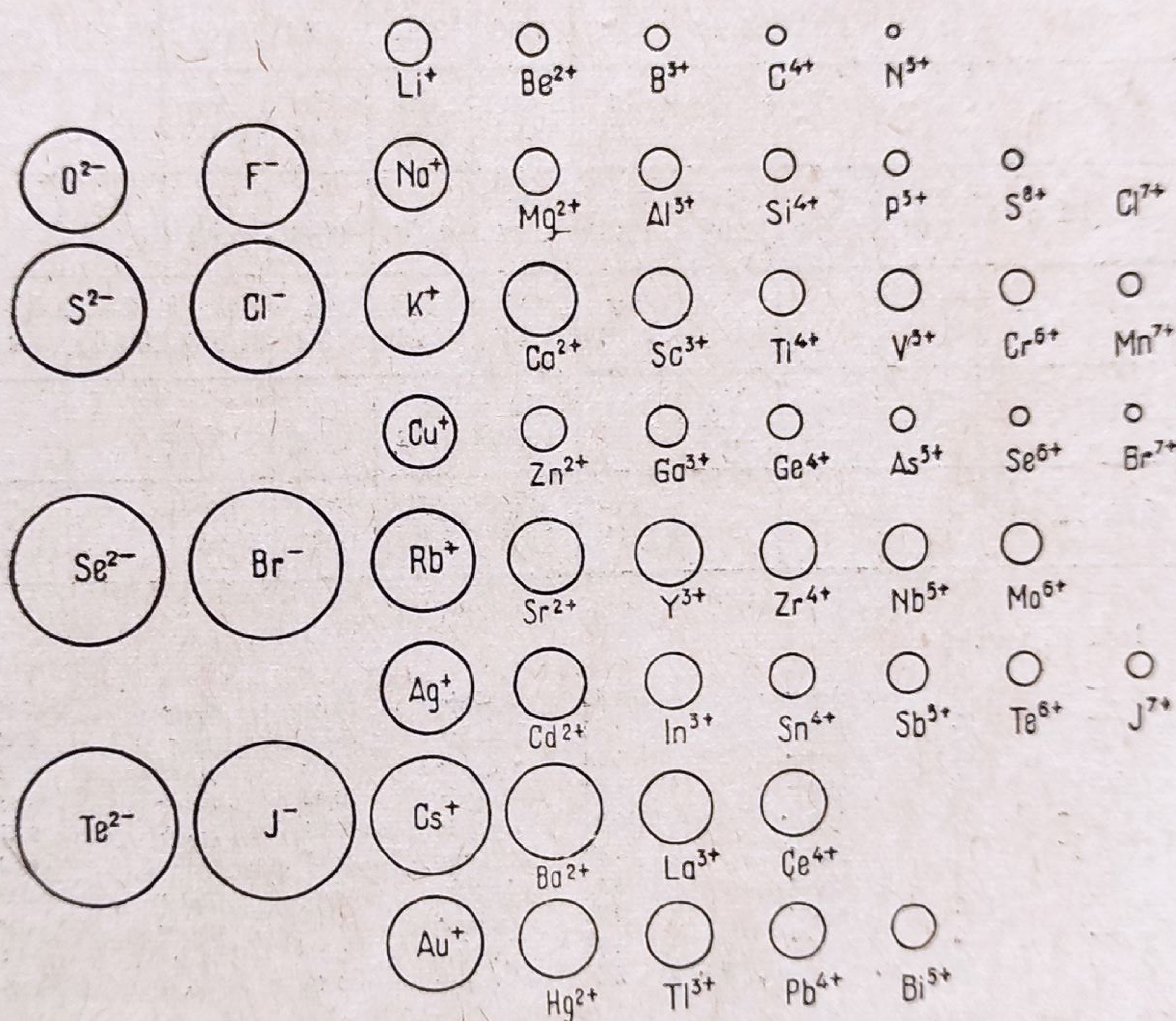


Fig. 309. — Mărimile relative ale ionilor.

In tabela de mai jos sunt redate razele ionilor elementelor celor mai uzuale (Goldschmidt, 1926). Cifrele în paranteză dau valorile obţinute prin metoda teoretică (Pauling, 1927). Sunt trecute şi mărimile razelor celorlalţi ioni (după datele diferiţilor cercetători). Dimensiunile relative ale diferiţilor ioni simpli sunt reprezentate în fig. 309, mărite aproximativ de 30 milioane de ori.

Razele atomilor metalelor (Å)

Sarcina ionului / Structura electronică a ionului	2−	1−	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
2		H 1,54	He 1,22	Li 0,78	Be 0,34	B (0,20)	C (0,15)	N (0,11)	O (0,09)	F (0,07)
2,8	O 1,32	F 1,33	Ne 1,60	Na 0,98	Mg 0,78	Al 0,57	Si 0,39	P (0,34)	S (0,29)	Cl (0,26)
2, 8, 8	S 1,74	Cl 1,81	Ar 1,92	K 1,33	Ca 1,06	Sc 0,83	Ti 0,64	V (0,59)	Cr (0,52)	Mn (0,46)
2, 8, 18				Cu (0,96)	Zn 0,83	Ga 0,62	Ge 0,44	As (0,47)	Se (0,42)	Br (0,39)
2, 8, 18, 8	Se 1,91	Br 1,96	Kr 1,98	Rb 1,49	Sr 1,27	Y 1,06	Zr 0,87	Nb 0,69	Mo (0,62)	
2, 8, 18, 18				Ag 1,13	Cd 1,03	In 0,92	Sn 0,74	Sb (0,62)	Te (0,56)	J (0,50)
2, 8, 18, 18 ,8	Te 2,11	J 2,20	Xe 2,18	Cs 1,65	Ba 1,43	La 1,22	Ce 1,02			
2,8 18, 32, 18				Au (1,37)	Hg 1,12	Tl 1,05	Pb 0,83	Bi (0,74)		

Ioni diverşi:

Ion	Rază	Ion	Rază	Ion	Rază	Ion	Rază
OH^-	1,53	Sn^{2+}	1,02	Cr^{3+}	0,64	W^{4+}	0,68
CN^-	1,92	Pb^{2+}	1,32	Fe^{3+}	0,67	U^{4+}	1,05
SH^-	2,00	Eu^{2+}	1,24	Rh^{3+}	0,68	Mn^{4+}	0,52
$[BF_4]^-$	2,28	Yb^{2+}	1,06	As^{3+}	0,69	Ru^{4+}	0,65
$[NO_3]^-$	1,89	Mu^{2+}	0,91	Sb^{3+}	0,90	Os^{4+}	0,67
$[ClO_4]^-$	2,36	Fe^{2+}	0,83	Ce^{3+}	1,18	Ir^{4+}	0,68
Tl^+	1,49	Co^{2+}	0,82	Hf^{4+}	0,86	Te^{4+}	0,89
HN_4^+	1,43	Ni^{2+}	0,78	Th^{4+}	1.10	Ta^{4+}	0,69
Rs^{2+}	1,52	Cu^{2+}	0,82	V^{4+}	0,61	J^{5+}	0,94
Ge^{2+}	0,98	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	2,58	Mo^{4+}	0,68	Re^{8+}	0,55

22. Din punctul de vedere al teoriei corpusculare, straturile periferice electronice a două particule diferite nu se pot atinge din cauza respingerii reciproce (III, § 6). De aceea razele care au fost determinate pentru atomi şi ioni, trebue considerate drept mărimi *efective* (adică mărimi care nu au fost determinate direct, ci cu ajutorul reacţiilor elementelor respective. Lungimea reală a structurii NaF poate fi reprezentată din acest punct de vedere prin schema din fig. 310, unde liniile pline ne indică dimensiunile reale, iar cele punctate dimensiunile efective ale ionilor Na^+ şi F^-. Vedem deci că razele reale (determinate de limitele straturilor periferice de electroni), nu coincid cu razele efective.

Din punct de vedere al mecanicii ondulatorii (IV, § 2, 10) nu se poate vorbi în genere de razele reale ale atomilor sau ionilor în înţelesul de mai sus, deoarece nu există niciun fel de limite concrete ale straturilor periferice de electroni. Razele efective sunt, după

teoria mecanicii ondulatorii, în același timp și reale în sensul că sunt definite printr'o apropiere suficientă de zero a densității norului electronic. Acest lucru se poate vedea bine în fig. 311, unde se arată repartiția acestei densități în ionii Na^+ și Cl^- ale căror raze efective sunt de 0,98 și 1,81 Å.

23. Valorile razelor efective depind mai întâiu de toate de *tipul legăturii* din cristal și se schimbă destul de brusc în legătură cu aceasta. In limitele unui același tip de legătură, *cifra de coordinație* este aceea care influențează simțitor aceste mărimi. Bine înțeles că această cifră de coordinație este proprie structurii respective. In sfârșit, în cazul unui aceluiași fel de legătură și unei aceleiași cifre de coordinație, raza efectivă variază și în raport cu *natura chimică* a particulelor care o înconjoară. Totuși acest termen nu influențează decât în mică măsură razele efective ale ionilor.

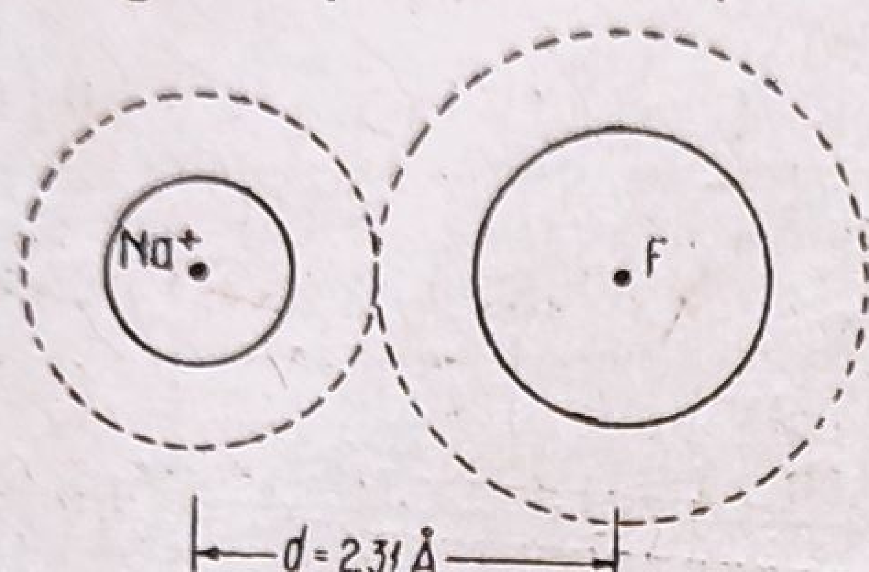


Fig. 310. — Dimensiunile reale și efective ale ionilor.

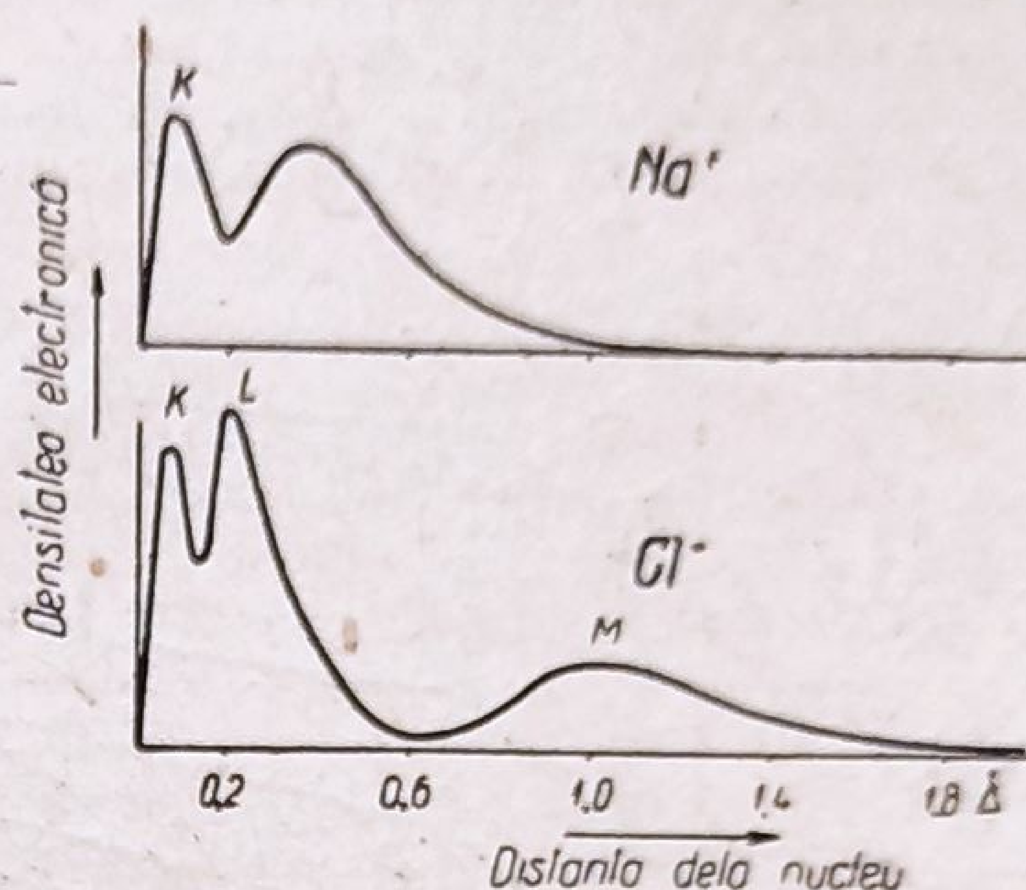


Fig. 311. — Repartizarea desimii electronilor în ioni.

Din cele expuse reiese că în limitele unui aceluiași tip de legătură și a unei aceleiași cifre de coordinație, valoarea razelor efective rămâne aproximativ constantă. Aceasta ne permite să considerăm distanța dintre rețelele cristaline ale unei structuri anumite drept o mărime aditivă, adică o mărime care se obține prin adunarea razelor respective. Razele efective ale ionilor, ale căror mărimi sunt amintite aici cât și în paragrafele următoare, s'au obținut pornind dela cifra de coordinație 6 a structurilor de tipul NaCl, luându-se ca bază acele combinații pentru care influența reciprocă a naturii chimice a ionilor a fost minimă. La trecerea către o cifră de coordinație egală cu 4, valoarea razelor ionilor ar trebui să scadă cu aproximativ 6%, iar la o trecere către o cifră de coordinație egală cu 8, ea ar trebui să crească cu 3%.

Dependența dintre razele ionilor și structura straturilor periferice de electroni reiese în mod concret din analiza cationilor. Aceștia pot fi împărțiți în 3 grupe mari.

I. Cationi care din punct de vedere al structurii lor electronice, corespund gazelor inerte (2, 10, 18, 36, 54 și 86 electroni).

II. Cationi limitați din afară de un strat completat din 18 electroni (28, 46 și 78 electroni).

III. Cationi cu un strat periferic de electroni incomplet.

Razele ionilor pozitivi de tipul gazelor inerte din fig. 312, corespunzând nodurilor rețelei, sunt redate prin linii continui. După cum se vede din figură, dimensiunile lor descresc destul de regulat la o creștere a valenței elementelor și cresc la creșterea numărului lor atomic. Felul variației razelor este aproximativ același ca și la atomii gazelor inerte.

Ionii grupei a II-a (rețeaua din linii punctate) au dimensiuni cu mult mai mici pentru valențe egale, cu atât mai mici cu cât ionii de tipul gazelor inerte sunt mai aproape de aceștia din punct de vedere al numărului lor atomic. In genere, acest lucru este valabil și pentru ionii cu stratul periferic incomplet și care nu sunt arătați în fig. 312.

24. Motivele scăderii brusce a dimensiunilor ionilor la trecerea dela structura de tipul gazelor inerte către straturile cu 18 electroni, pot fi găsite cu ocazia cercetării razelor elementelor trivalente din familia lantanidelor, arătate mai jos. Condiții deosebit de favorabile iau naștere aici, deoarece schimbarea sarcinii electrice a nucleului cu 14 unități nu schimbă deloc numărul straturilor electronice și nici valența ionilor

Elementul	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
Numarul atomic	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	60	70	71
Raza ionului (Å)	1,22	1,18	1,16	1,15		1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99

După cum se vede din aceste date, trecerea dela structura La^{3+}(2, 8, 18, 18, 8) la structura Cp^{3+}(2, 8, 18, 32, 8), adică creșterea numărului atomic al elementului în condiții egale

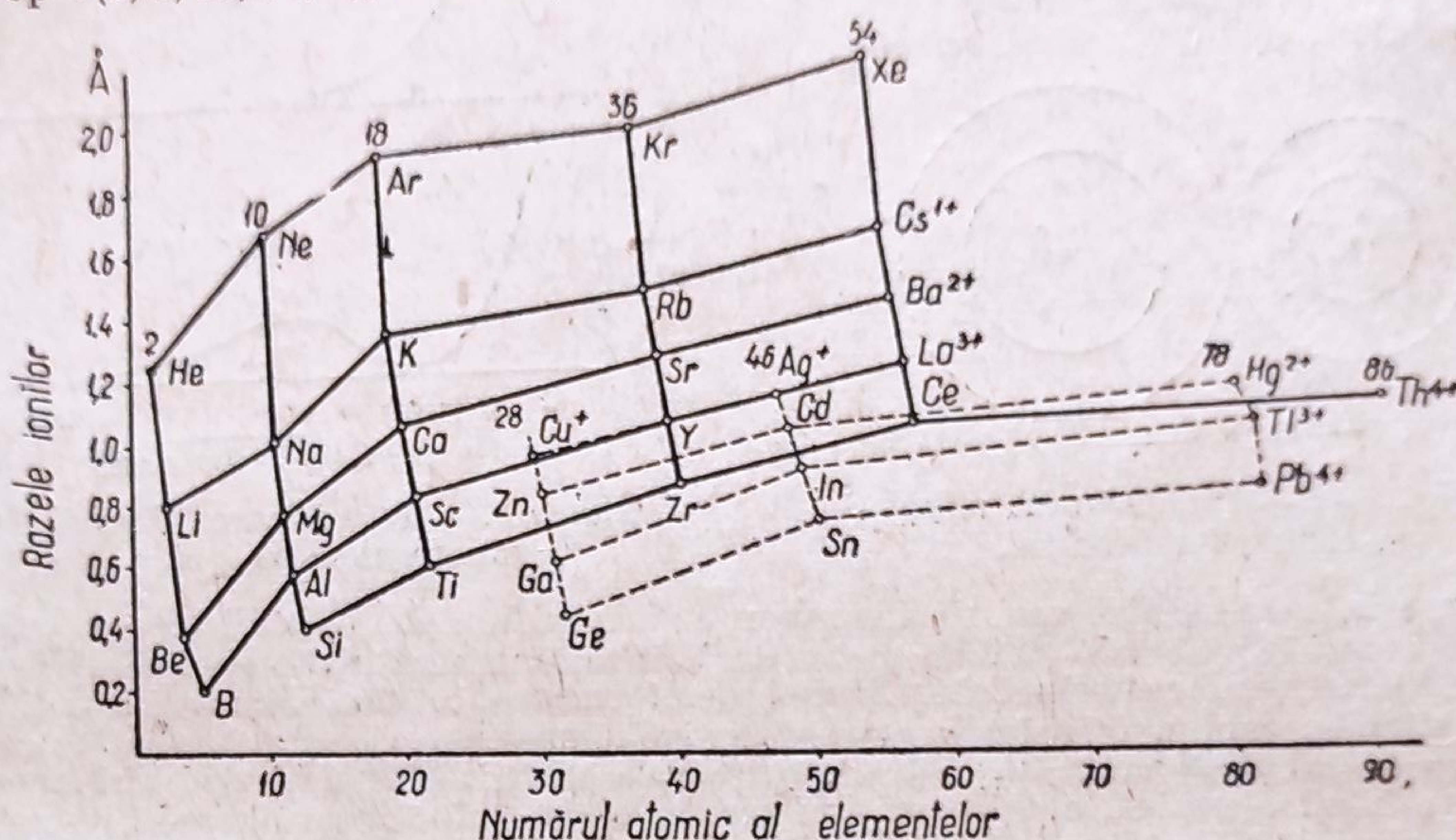


Fig. 312. — Razele ionilor simpli pozitivi.

(numărul straturilor electronice și valența) aduce după sine descreșterea treptată a razelor ionilor. Cu alte cuvinte, atragerea fiecăruia dintre electroni spre nucleu crește mai puternic, odată cu creșterea sarcinii acestuia cu o unitate, decât respingerea reciprocă a electronilor, condiționată de introducerea încă a unui electron în stratul electronic incomplet. Prin urmare, prin introducerea simultană în ioni a unui proton (în nucleu) și a unui electron (în stratul electronic deja existent), sarcina *efectivă* a nucleului *crește* în mică măsură.

Este clar că o asemenea creștere a sarcinii efective a nucleului va avea loc și la trecerea dela Ca^{2+} către Zn^{2+}, dela Sc^{3+} spre Ga^{3+} etc. Deoarece numărul straturilor de electroni nu se schimbă la această trecere, rezultă deci o descreștere a dimensiunilor ionilor:

Influența structurii electronice asupra dimensiunii ionilor

Structura	Ionul	Raza	△	Raza	Ionul	Structura
8	K^{+}	1,33	0,37	0,96	Cu^{+}	18
8	Ca^{2+}	1,06	0,23	0,83	Zn^{2+}	8
	Sc^{3+}	0,83	0,21	0,62	Ga^{3+}	
2	Ti^{4+}	0,64	0,20	0,44	Ge^{4+}	2
8	Rb^{+}	1,49	0,36	1,13	Ag^{+}	18
18	Sr^{2+}	1,27	0,24	1,03	Cd^{2+}	18
8	Y^{3+}	1,06	0,14	0,92	In^{3+}	8
2	Zr^{4+}	0,87	0,13	0,74	Sn^{4+}	2

Creșterea sarcinii efective a nucleului are o influență și asupra ionilor de structură analoagă. Datorită acestui fapt razele cresc în mică măsură la următoarele treceri :



$$Ce^{4+} \rightarrow Th^{4+}, \quad Cd^{2+} \rightarrow Hg^{2+}, \quad In^{3+} \rightarrow Tl^{3+}, \quad Sn^{4+} \rightarrow Pb^{4+}.$$

25. Razele efective ale *anionilor elementari* care pot fi determinate din rețelele cristalelor, sunt de obicei mai mici decât razele corespunzătoare din punct de vedere al structurii electronice a gazelor inerte, iar mărimile pentru ionii bivalenți sunt și mai mici decât pentru cei monovalenți. Astfel la trecerea dela atomul gazului inert către anionul corespunzător mono- și după aceea bivalent, numărul electronilor și așezarea lor rămâne neschimbată, în timp ce sarcina electrică a nucleului descrește, iar razele reale ale particulelor din seriile arătate trebue să crească.

Acest fapt ar fi putut fi întărit de rezultatele experienței, dacă determinarea razelor efective s'ar fi putut face la anionii liberi, în stare gazoasă. Este clar totuși că în cristale condițiile sunt cu totul deosebite, deoarece în ele anionii se găsesc sub influența unor forțe de atracție foarte însemnate din partea ionilor de semn contrar. Acțiunea acestor forțe nu poate să nu aibă o influență asupra descreșterii razelor efective, această descreștere fiind cu atât mai mare cu cât sarcina electrică a ionilor este și ea mai mare. Astfel rezultatele determinării experimentale a razelor efective ale anionilor elementari nu contrazic de loc concepțiile de bază ale teoriei structurii atomilor.

Cercetările lui Goldschmidt au dovedit că *structura* cristalelor de tipul combinațiilor ionice, adică atunci când rețeaua cristalului este formată de ioni, depinde mai ales de trei considerente : 1. numărul respectiv al *unităților structurale*, 2. *raportul dintre dimensiunile lor* și 3. *influența lor reciproc* . O importanță majoră o poate avea în diferite cazuri fiecare dintre aceste trei considerente. Sensul primului considerent este clar prin faptul că rețeaua sării de tipul MX_2 nu poate să aibă aceeași construcție ca rețeaua sării de tipul MX, deoarece în prima trebue să încapă un număr dublu de anioni decât în cea de a doua. Sensul și caracterul influenței celui de al treilea considerent vor fi analizate în partea următoare a cursului, iar aici nu ne vom opri decât asupra influenței *dimensiunilor relative* a particulelor.

26. Fie date două feluri de cercuri de raze diferite ce ar trebui așezate unele față de altele, astfel încât un cerc de raza K să vină în atingere cu un număr cât mai mare posibil de cercuri de raza A. Din schemele din fig. 313 reiese că așezarea corespunzătoare schemei I este posibilă numai pentru un raport de mărimi (raza K : raza A) de minimum 0,15, iar pentru dispunerea după schema II, de minimum 0,41. Dacă trecem acum dela cercuri la sfere solide, putem calcula din astfel de scheme raportul minim dintre mărimile razelor pentru care poate să aibă loc una sau cealaltă configurație. Rezultatele unui astfel de calcul sunt date în tabela de mai jos :

Numărul sferelor A (cifra de coordinație K)	Așezarea sferelor A	Pentru combinații MX corespunde structura	Configurația este posibilă numai la un raport de mărimi minim R_K/R_A
2	Una în fața celeilalte	Lineară	0,00
3	In vârfurile unui triunghiu echilateral	In același plan	0,15
4	In vârfurile tetraedrului	ZnS	0,22
6	In vârfurile octaedrului	NaCl	0,41
8	In vârfurile cubului	CsCl	0,73

Verificarea raporturilor obținute se poate face pentru o serie de combinații de același tip (datorită acestui fapt se exclude primul considerent). In acest scop trebue alese astfel

de substanțe la care acțiunea părților componente, una asupra celeilalte, să fie relativ mică (pentru a se putea neglija al treilea considerent). La aceasta se pretează combinațiile de mai jos, împreună cu raporturile $R_{cation} : R_{anion}$, calculate pentru ele. După cum reiese din datele tabelei, pentru toate aceste combinații avem $R_K/R_A \geqslant 0,41$ și din această cauză aceste corpuri pot cristaliza în rețele de tipul NaCl. Singura excepție o face MgTe, pentru care raportul R_K/R_A este mai mic decât cel admis pentru rețeaua de tipul NaCl. După cum ne arată experiența, din toată seria de compuși amintiți, numai MgTe nu cristalizează sub formă de rețea de tipul NaCl, ci sub aceea de tip ZnS.

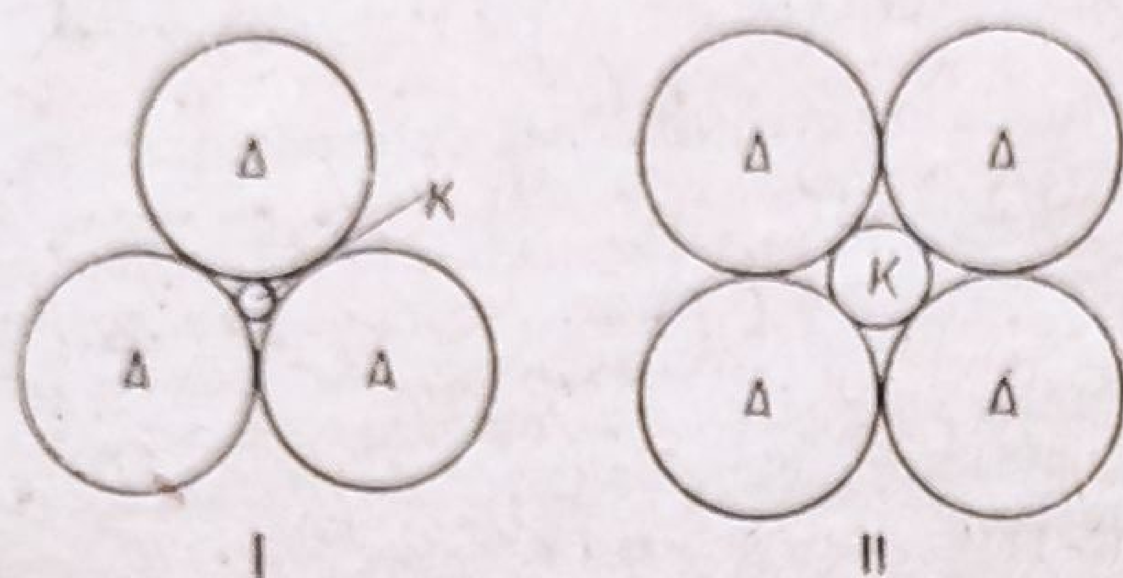


Fig. 313. — Cifrele de coordinație pentru cercuri de raze diferite.

Anionul	Cationul			
	Mg	Ca	Sr	Ba
O . . .	0,59	0,80	0,96	1,08
S	0,49	0,61	0,73	0,82
Se . . .	0,41	0,56	0,66	0,75
Te . . .	0,37	0,50	0,60	0,68

27. Pentru combinațiile ternare arătate în tabela de mai jos, rezultatele teoretice cât și cele experimentale s'au dovedit a fi identice.

Structura	Fluorina (c. iod 8 și 4)					
Fluorura EF_2 .	Ba	Pb	Sr	Hg	Ca	Cd
RK/RA	1,08	0,99	0,95	0,84	0,80	0,77
Oxidul EO_2 . .	Th	U	Ce	Pr		Zr
RK/RA	0,84	0,80	0,77	0,76		0.66

Rutilul (c. cord. 6 și 3)							
Mn	Zn	Fe	Co	Ni	Mg		
0,68	0,62	0,62	0,62	0,59	0,59		
Te	Pb	Sn	W	Mo	Ti	V	Mn
0 67	0,64	0,56	0,52	0,52	0,48	0,48	0,39

Abaterea de trecere dela raportul teoretic R_K/R_A (0,73) se observă numai la ZrO_2. Astfel de excepții izolate sunt normale din cauza schemei primitive a dispozitivului. Aceste excepții nu neagă deloc justețea acestei scheme în liniile ei generale.

După structura fluorinei cristalizează și oxizii de tipul E_2O de litiu, Na și K (probabil și ai celorlalte metale alcaline), precum și sulfurile, seleniurile și telururile analoage lor. La prima vedere acest lucru poate să pară curios, deoarece pentru majoritatea combinațiilor de mai sus, raportul R_A/R_K este mai mic decât cel critic. Deoarece în cazul de față numărul respectiv al cationilor este mai mare decât numărul anionilor, raportul care determină structura „fluorinei" sau a „rutilului", este de astădată invers, R_A/R_K și ale cărui mărimi sunt totuși pentru toate substanțele enumerate mai sus, cu mult mai mari decât 0,73.

28. In comparație cu alte structuri cristaline de tipul combinațiilor binare, rețeaua *tetraedrică* de tipul ZnS se caracterizează prin câteva particularități. Astfel ea se observă numai la C, Si, Ge, Sn și la produșii care rezultă din combinațiile acestor elemente (ca de exemplu SiC), precum și la câteva combinații binare alcătuite din elemente care în sistemul periodic se află echidistante de grupa IV. O condiție necesară, dar nu întotdeauna suficientă, pentru o formare a structurii tetraedrice, constă deci în prezența în straturile periferice a atomilor ce intră în combinație, de un număr total de opt electroni. Interesant de remarcat este faptul că în cazul unei egalități a sumelor numerelor de ordine ale ambilor atomi, distanța dintre nucleele lor rămâne practic constantă, după cum se vede din următoarele date:

Compusul	SiC	AlN	SiSi	AlP	ZnS	CuCl	SnSn	InSb	CdTe	AgJ
Numărul electronilor periferici	4+4	3+5	4+4	3+5	2+6	1+4	4+4	3+5	2+6	1+7
Numărul de ordine al elementelor	14+6	13+7	14+14	13+15	30+16	29+17	50+50	49+51	48+52	47+53
d (Å)	1,89	1,87	2,35	2,3?	2,35	2,34	2,79	2,79	2,80	2,81

Astfel încât pot cristaliza după unul și același tip și aproape cu aceleași caracteristice structurale, substanțe ce se deosebesc destul de mult între ele din punct de vedere chimic, cum

sunt de exemplu Sn și AgJ. Din exemplele de mai sus SiSi și ZnS reiese că uneori și substanțe care au diferite sume pentru numerele lor atomice au totuși un același *d* în rețea.

Considerând o serie de compuși de tip analog, ca de exemplu MX, în care, în cazul când X rămâne constant, M își schimbă treptat natura sa chimică, în fiecare serie de acest fel la intervale anumite intervine o schimbare a structurii cristaline a rețelei. Acest fenomen (denumit *morfotropie*) este în strânsă legătură cu dimensiunile respective ale lui M și X, iar variația structurală a rețelei într'o serie anumită de combinații se produce pentru un anumit raport dintre „*raza M/raza X*". Drept exemplu ne pot servi cele două serii de combinații arătate mai jos, pentru care raporturile R_{cation} : R_{anion} variază trepatat.

Substanța	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	LiCl	NaCl	KCL	RbCl	CsCl
R_K/R_A	0,26	0,59	0,80	0,96	1,08	0,43	0,54	0,73	0,82	0,91
Tipul rețelei	RnS		NaCl				NaCl			CsCl

Ca exemplu de morfotropie excepțională putem considera variația structurii cristaline a uneia și aceleiași substanțe în cazul variației condițiilor exterioare. Acest fenomen poartă denumirea de *polimorfism*. Polimorfismul este caracteristic pentru foarte multe substanțe și acest fenomen se poate observa la sărurile halogenate de amoniu, ale cărei structuri trec prin încălzire dela tipul CsCl. la tipul NaCl. Raportul R_K/R_A pentru aceste săruri cât și temperaturile pentru care se produce schimbarea sunt date în rândurile de mai jos :

Sarea	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4J
R_K/R_A	0,79	0,73	0,65
Temperatura trecere	de 184°	138°	− 18°

Constantele de mai sus ne arată că micșorarea cifrei de coordinație a structurii cristaline (8...6) se produce cu atât mai ușor pentru sărurile respective cu cât raportul R_K/R_A este mai mic.

29. Schimbările polimorfice pot fi condiționate nu numai de variația temperaturii, ci și de presiune. Odată cu ridicarea acesteia, crește și tendința de variație a structurilor în direcția ZnS → NaCl → CsCl. Caracterul influenței ambilor termeni — temperatura și presiunea — se află în strânsă legătură cu gradul de umplere al spațiului în structuri de tip diferit (vezi 20) : scăderea temperaturii și ridicarea presiunii contribue la o așezare compactă maximă (în direcția ZnS → NaCl → CsCl), iar urcarea temperaturii cât și scăderea presiunii determină apariția unor repartizări cu mai multe goluri (în direcția CsCl → NaCl → ZnS).

In acele cazuri când razele a doi ioni oarecare de aceeași sarcină electrică sunt foarte apropiate ca mărime, acești ioni pot lua parte concomitent la alcătuirea unor rețele a unuia și aceluiași cristal. Așa, de exemplu din amestecul soluțiilor de KCl și KBr iau naștere *cristale mixte*, fiecare dintre acestea având în compoziția lui atât Cl^- ($r = 1{,}81$ Å) și Br^- ($r = 1{,}96$ Å). In acest caz numărul anionilor depinde numai de conținutul lor respectiv în soluție. Datorită conformării unor cristale mixte K (Cl, Br) se pot obține săruri cristaline cu compoziția $Cl_xBr_yK_{(x+y)}$, în care $_x$ și $_y$ pot avea orice valoare, adică se realizează o trecere continuă a substanței dela compoziția KCl ($_y = 0$) la substanța KBr ($_x = 0$). Pentru astfel de cazuri (și numai pentru acestea) se confirmă

deci afirmaţia lui Bertholet (I, § 2) în ceeace priveşte variaţia continuă a compoziţiei compuşilor chimici. De aceea substanţele de acest fel se numesc uneori şi *bertholide*, spre deosebire de compuşii chimici obişnuiţi de compoziţie strict det rminată (*daltonide*).

Substanţele care au o structură moleculară de un singur tip (KCl şi KBr, $KMnO_4$ şi $BaSO_4$, etc.) şi care formează unele cu altele cristale mixte se numesc *isomorfe*. Din cauza asemănării foarte mari a reţelelor, un cristal al uneia dintre substanţele isomorfe provoacă cristalizarea soluţiei suprasaturate a celeilalte substanţe, iar în soluţia ei saturată continuă să crească, acoperindu-se de un strat din substanţa cealaltă. Un bun exemplu de grupă de săruri isomorfe ni-l oferă alaunii de compoziţie diferită (XI, § 2). Cazuri numeroase de isomorfism se cunosc şi pentru o serie de substanţe ce aparţin altor clase de combinaţii chimice.

30. Datorită isomorfismului pentru $BaSO_4$ şi $KMnO_4$, cristalele primei substanţe includ uşor cantităţi mai mari sau mai mici din substanţa a doua. De aceea, atunci când $BaSO_4$ precipită dintr'o soluţie ce conţine $KMnO_4$, precipitatul se colorează întotdeauna în roşu sau roz. Deoarece particule de $KMnO_4$ se găsesc în toată masa cristalelor, acest precipitat nu se colorează la spălare. Cu astfel de cazuri, denumite *precipitări simultane*, ne întâlnim deseori în cursul analizelor chimice (ele se bazează şi pe adsorpţia superficială, VII, § 3, 9).

31. După Grimm (1925) isomorfismul are loc atunci când sunt respectate concomitent următoarele condiţii esenţiale:

1. Structura moleculară a componenţilor trebue să fie de acelaşi tip (de exemplu KBF_4, $KMnO_4$ şi $BaSO_4$).
2. Să existe o structură asemănătoare a celulelor lor elementare.
3. Să existe dimensiuni destul de apropiate ale celulelor lor elementare. Aşa, de exemplu, pentru ioni care au aceeaşi structură ca şi gazele inerte, o astfel de diferenţă între dimensiuni nu trebue să întreacă în condiţii obişnuite aproximativ 6%, iar pentru cazul unor temperaturi apropiate de punctele de topire, 13%.

Importanţa acestui ultim considerent reiese în mod concret din următorul exemplu:

Sarea	LiCl	NaCl	KCl
a_w	5,13	5,63	6,28 Å

In timp ce NaCl dă naştere la temperaturi ridicate, la cristale mixte, atât cu LiCl cât şi cu KCl, ultimele două săruri nu pot forma astfel de cristale una cu cealaltă. Un astfel de caz de miscibilitate limitată este caracteristic pentru NaJ (a_w = 6,46 Å) şi RbJ (a_w = 7,31 Å): reţeaua NaJ poate să includă numai până la 10% RbJ şi invers reţeaua RbJ numai până la 20% NaJ.

Regulile de mai sus au şi unele excepţii. Astfel LiF şi LiH nu dau cristale complet amestecate, cu toate că tipul de reţea la aceste combinaţii este unul şi acelaş, iar distanţa în acestea nu diferă decât cu 1,5%. Abaterea în cazul de faţă dela regula generală este condiţionată probabil de structura electronică diferită a celor doi anioni.

32. Isomorfismul a fost descoperit în anul 1818 de către Mitcherlich. Atât el cât şi contemporanii lui au socotit că numai substanţele care sunt apropiate în ceea ce priveşte natura chimică a elementelor din care sunt formate, pot fi isomorfe. Totuşi din cele expuse mai sus reiese că această condiţie nu este deloc obligatorie şi nici esenţială. Intr'adevăr combinaţii ca de exemplu KBF_4 şi $BaSO_4$ se arată a fi după acest criteriu cu mult mai apropiate una faţă de cealaltă decât substanţe care sunt foarte apropiate din punct de vedere al compoziţiei, cum sunt de exemplu LiCl şi KCl.

Astfel punctul de vedere al lui Mitcherlich s'a dovedit a fi cu totul nejust. Aceasta nu înseamnă însă că acest punct de vedere nu rămâne valabil în anumite limite, deoarece substanţe apropiate din punct de vedere chimic îndeplinesc şi condiţiile de isomorfism amintite mai sus.

In istoria chimiei isomorfismul a jucat un rol foarte important, deoarece el a fost folosit de multe ori pentru determinarea valenţei elementelor, fapt care la rândul lui a

folosit la determinarea greutăților atomice. Astfel, pornind dela sărurile de Ho și Tu, elemente descoperite de dânsul, care sunt isomorfe cu sărurile respective ale unor elemente trivalente, Cleve a stabilit trivalența acestor două elemente, ceea ce a permis (cunoscând echivalenții lor), să se determine greutățile lor atomice.

33. In unele cazuri, cristalele mixte sunt formate și din substanțe care având o structură moleculară asemănătoare au totuși o structură cristalină diferită. Astfel de substanțe *isodimorfe* sunt RbCl și CsCl. In rețeaua fiecăreia dintre ele, un cation poate fi totuși înlocuit cu un altul până la un anumit conținut procentual.

34. Un interes deosebit îl reprezintă cazul de *miscibilitate anormală*, când cristalele mixte (în anumite limite) sunt formate din substanțe ce nu se aseamănă nici din punct de vedere al structurii moleculare și nici după tipul rețelei lor. Exemple caracteristice de acest fel ar fi : LiF și MgF_2, CaF_2 și YF_3. Din faptul că prin înlocuirea unei părți de CaF_2 cu YF_3 dimensiunile din rețeaua cristalină a „fluorinei" nu se măresc aproape deloc, reiese că în rețeaua acestei substanțe sunt locuri „ libere" pe care le umple surplusul de ioni F^-.

35. Din cele expuse mai sus reiese că dimensiunile atomilor și ionilor joacă un rol foarte important în ceea ce privește caracteristicele *structurale* ale cristalelor. Desigur că de acestea depinde și o serie de alte proprietăți ale corpurilor solide. Regularitatea care se observă aici, nu este încă suficient studiată.

Chestiunea *durității* cristalelor este mai bine studiată. Această proprietate se exprimă de obiceiu după *scara zecimală a lui Moos*, în care cifra 10 reprezintă duritatea cea mai mare, caracteristică mineralului celui mai dur — diamantul. Pentru un același tip de rețea și pentru aceeași valență a elementelor ce intră în compoziția lui, duritatea cristalului crește odată cu micșorarea distanței dintre ele (d). Creșterea razelor atomilor sau ionilor care formează rețeaua, influențează și ea scăderea durității cristalului.

Iată câteva exemple de acest fel :

Rețeaua de tip NaCl

Substanța	MgS	CaS	SrS	BaS	CaO	CaS	CaSe	CaTe
Razele variabile ale ionilor (Å)	0,78	1,06	1,27	1,43	1,32	1,74	1,91	2,11
Duritatea	4,5—5	4,0	3,3	3	4,5	4,0	3,2	2,9

Rețeaua de tip ZnS

Substanța	BeS	ZnS	CdS	HgS	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Razele variabile ale ionilor (Å)	0,34	0,83	1,03	1,12	1,32	1,74	1,91	2,11
Duritatea	7,5	4	3,2	3	5	4	3—4	3

Pe de altă parte, pentru un acelaș tip de rețea și atunci când distanța dintre particule este aceeași, duritatea crește odată cu valența :

Proprietatea	Rețeaua de tip NaCl				Rețeaua de tip ZnS			
	NaF	MgO	ScN	TiC	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
d (Å)	2,31	2,10	2,23	2,23	2,46	2,45	2,44	2,43
Valența	1	2	3	4	1	2	3	4
Duritatea	3,2	6,5	7...8	8...9	2,5	3...4	4...5	6

Duritatea excesivă a diamantului este datorită mai ales îmbinării favorabile a ambelor considerente — constantei mici a rețelei ($d = 1,54$ Å), cât și valenței mari a carbonului (4).

36. La baza scării [illegible]oos stă următoarea serie de minerale naturale, înșirate după duritatea lor:

1. Talc
2. Ipsos
3. Calcit
4. Fluorină
5. Apatit
6. Ortoclas
7. Cuarț
8. Topaz
9. Corindon
10. Diamant

Servindu-ne de această scară, duritatea unei substanțe se poate determina prin sgâriere. Astfel, de exemplu, sticla sgârie mineralele dela 1...4, fiind sgâriată la rândul ei de mineralele 6...10. Deci duritatea ei este în jurul lui 5. Stabilind raportul dintre sticlă și apatit, se poate ajunge la o exactitate de ordinul unei zecimi din această scară. Substanțe având o duritate sub 2 se sgârie cu unghia, cu o duritate sub 5 cu un cuțit obișnuit, iar cu o duritate sub 7 cu pila. Din cauza anisotropiei cristalelor determinarea durităților după metoda prin sgâriere poate da diferite rezultate pentru una și aceeași substanță, rezultate ce depind de suprafața cristalului cât și de direcția sgârieturii. Din cele de mai sus reiese că această metodă este foarte simplă, însă are desavantajul de a fi în schimb foarte primitivă.

37. Ca și pentru cazul durității, se poate observa o legătură strânsă între razele ionilor și gradul de *compresibilitate* a sărurilor. După cum ne arată datele de mai jos, pentru unul și același tip de rețea, gradul de compresibilitate (adică de micșorare a volumului prin mărirea presiunii), crește odată cu creșterea razei valabile a ionului.

Substanța	NaCl	KCl	RbCl	NaCl	NaBr	NaJ
Razele variabile ale ionilor (Å)	0,98	1,33	1,49	1,81	1,96	2,20
Gradul relativ de compresibilitate (NaCl = 1)	1	1,37	1,78	1	1,29	1,73

38. De razele ionilor depinde în mod direct și mărimea energiei rețelei cristaline care este de asemenea o mărime caracteristică pentru energia ionilor din cristal (III, § 7, 2). Această mărime poate fi calculată în cazurile când avem de a face cu combinații formate din ioni de tipul gazelor inerte cu ajutorul următoarei relații:

$$U = 287{,}2 \frac{V_K \; V_A \; \Sigma n}{r_K + r_A} \left(1 - \frac{0{,}345}{r_K + r_A}\right) \text{ kcal/mol g},$$

în care V_K și V_A exprimă valența cationului și a anionului, r_K și r_A razele lor, iar Σn numărul ionilor din molecula corpului format.

La comparația diferitelor combinații este mai bine să exprimăm energia rețelei cristaline nu prin molecule-gram, ci prin *gramul echivalent* al substanței (ceea ce ne dă posibilitatea de a compara direct acțiunea ionilor în combinațiile de tipul cel mai diferit, AB, AB_2, etc.). In acest caz ne putem folosi de o ecuație cu mult mai simplă:

$$U = 256 \frac{V_K + V_A}{r_K + r_A} \text{ kcal/g echivalent.}$$

Ambele ecuații ne dau de obiceiu rezultate cu o oarecare aproximație care merge până la câteva procente, iar în ceea ce privește exactitatea lor, ele sunt aproximativ de aceeași valoare (Barcov, 1947). Totuși ele sunt inaplicabile în cazul compușilor ce conțin ioni diferiți de tipul ionilor gazelor inerte.

§ 3. **Metalele alcalino-pământoase.** Elementele care fac parte din subgrupa calciului se numesc *metale alcalino-pământoase*. Această denumire își are originea în faptul că oxizii lor („pământurile" după terminologia alchimiștilor) imprimă apei o reacție alcalină. Repartiția acestor elemente în natură este foarte diferită. In timp ce conținutul în calciu al întregii scoarțe pământești se ridică la $1{,}5\%$ din numărul total al atomilor pământului, conținutul în radiu, un element al acestei subgrupe și care este cu mult mai greu, nu se ridică decât la $8 \cdot 10^{-12}\%$. Elementele medii — stronțiul ($0{,}008\%$) și bariul ($0{,}005\%$) — stau mai aproape de calciu.

In afară de roce'e de silicați complecși : calciu, stronțiu și bariu, se mai întâlnesc și roce sub formă de *carbonați* și *sulfați* greu solubili :

$CaCO_3$ — calcit $CaSO_4$ — anhidrit
$SrCO_3$ — stronțianit $SrSO_4$ — celestină
$BaCO_3$ — witherit $BaSO_4$ — barită

Carbonatul de calciu sub formă de piatră de var cât și de calcare, formează deseori întregi masive muntoase. Forma cristalizată a acestui mineral $CaCO_3$— — *marmora* — se întâlnește rar în masive mai mari. Sulfatul de calciu se găsește mai ales sub forma unui mineral denumit *gips* ($CaSO_4 . 2 H_2O$), ale cărui zăcăminte sunt de multe ori foarte importante.

In afară de minereurile enumerate, calciul se poate întâlni și sub formă de *fluorină* (CaF_2) (sau și de *fluorspat*).

In ceea ce privește stronțiul și bariul, mineralele lor sub forma de sulfați sunt cu mult mai răspândite decât carbonații lor.Zăcăminte din aceste minerale se găsesc în multe regiuni depe glob, printre care U.R.S.S. ocupă un loc important. Zăcămintele de radiu sunt strâns legate de minereurile de uraniu, conținutul de radiu în acestea din urmă fiind însă extrem de redus : 1000 kg minereu de uraniu conțin abia 0,3 g radiu.

In industrie se întrebuințează aproape exclusiv numai compușii acestor elemente, ale căror prprietăți caracteristice determină și domeniul în care pot fi întrebuințați. O excepție din acest punct de vedere o constitue sărurile de radiu, a căror valoare practică este legată de proprietatea lor comună—radioactivitatea (III, § 2). Din această cauză valoarea sărurilor de radiu este proporțională cu conținutul lor în acest metal. Aceste săruri se întrebuințează mai ales pentru diferite cercetări științifice cât și în medicină (pentru tratarea cancerului, a tumorilor, etc.). Chimia radiului cât și a combinațiilor lui nu este încă complet studiată. In genere din punctul de vedere al proprietăților lui, el se aseamănă mult cu bariul.

1. Combinațiile calciului (piatra de var, gipsul) au fost cunoscute și oamenii s'au folosit de ele încă din antichitate. Bariul a fost descoperit în 1774 de către Scheele, iar stronțiul în 1792 de către Hope. Ambii cercetători au lucrat numai cu oxizii acestor metale. In stare liberă, Ca, Sr și Ba au fost obținuți pentru prima oară de către Davy, în anul 1808.

Radiul a fost descoperit de către Curie în anul 1898. Cantitatea întreagă de radiu obținută până în prezent, se ridică la aproximativ 1 kg. Cantități însemnate de radiu se găsesc în prezent în minereurile de uraniu din Canada și din Congo belgian, unde se și exploatează acest minereu. Materiile prime din care se extrage acest element sunt (în afară de minereul de uraniu) și apele unor anumite sonde. Nu de mult s'a observat că mâlul depe fundul oceanelor este cu mult mai bogat în radiu decât zăcămintele lui primare.

2. Compușii de calciu se găsesc în permanență în pământ și în apele minerale, în organismele animalelor cât și în regnul vegetal. In cursul desvoltării lor, plantele extrag din pământ cantități destul de importante de compuși ai calciului. In tabela de mai jos sunt indicate cantitățile acestor substanțe în diferite plante (în kg CaO la 1 tonă):

Secara de toamnă		Grâul de primăvară		Cartofi		Sfecla de zahăr	
bobul	paiul	bobul	paiul	tuberoul	frunze	rădăcină	frunze
0,9	2,9	0,5	2,5	0,3	8	0,6	1,7

Plante ca: tutunul, hrișca, trifoiul și altele, consumă calciul în cantități mari. Totuși datorită abundenței calciului în pământ, rezervele acestui element se cheltuiesc foarte greu.

3. Importanța calciului pentru viețuitoare (deci și pentru organismul omului), nu se limitează numai la faptul că sărurile lui participă la alcătuirea scheletului osos (IX, § 5, 1), dar el încetinează și schimbul de substanțe. Cantitatea de calciu necesară unui om în timpul unei zile se ridică la cca 0,5 g. Cantitățile de calciu ce se introduc realmente în organism, depind mult de felul alimentului. Astfel această cantitate este mică în cazul unui regim vegetarian, ceva mai mare când se consumă cărnuri și maximă la un regim lactat. O ridicare a conținutului de calciu în alimentația animalelor aduce după sine o îmbunătățire a asimilării alimentelor. După cercetările efectuate s'a putut constata că în acest caz se accelerează creșterea organismului și se obține o prelungire a vieții lui.

In urma studiilor făcute de fiziologi s'a observat că ionul de $Ca^{\cdot\cdot}$ conținut în sânge joacă un rol important pentru *activitatea inimii*. Astfel, dacă se ia o inimă (de exemplu

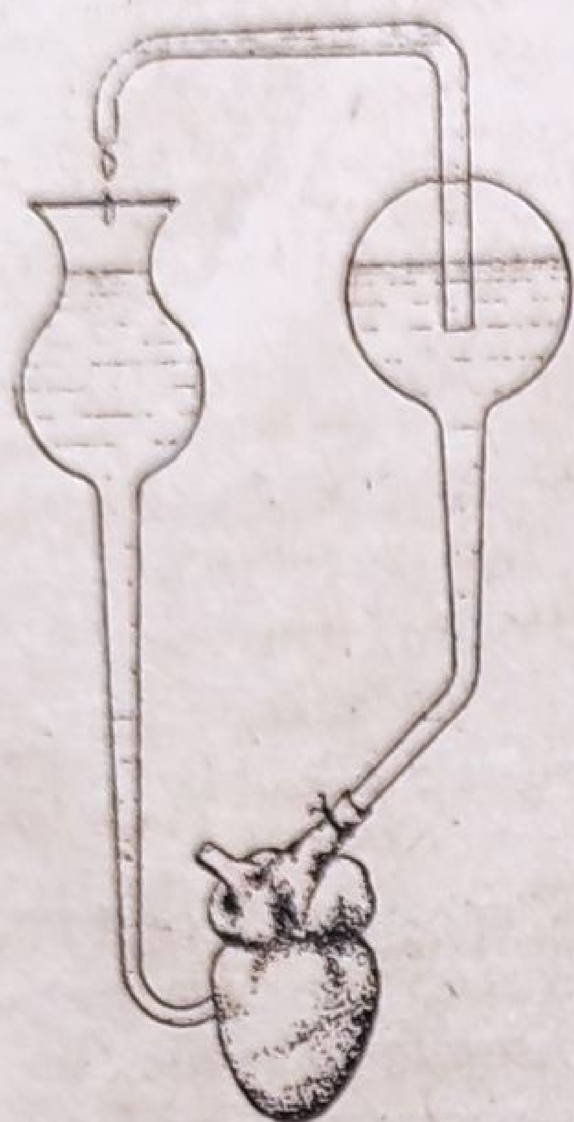


Fig. 314. — Activitatea inimii, izolată de restul organismului.

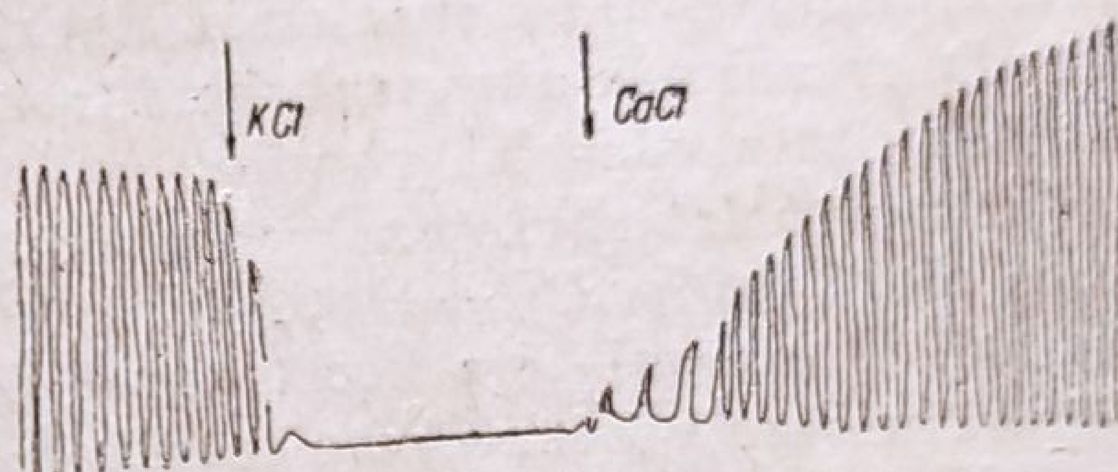


Fig. 315. — Curba pulsațiilor unei inimi de broască, izolată de organism.

de broască) și se introduce într'o soluție apropiată din punctul de vedere al compoziției, cu sângele ei (așa numitul ser Ringer-Lokke, 9 g NaCl, 0,42 g KCl, 0,24 g $CaCl_2$, 0,2 g $NaHCO_3$ și 2 g glucoză la 1 litru de apă), această inimă, deși izolată de restul organismului, continuă să pulseze (fig. 314), pompând continuu soluția cu care a fost alimentată. Dacă schimbăm compoziția acestui ser, procesul este imediat influențat: introducerea unui exces de K provoacă o slăbire sau o oprire completă a activității inimii, în timp ce un exces de $Ca^{\cdot\cdot}$ provoacă o intensificare a activității ei. In fig. 315 putem vedea curba pulsațiilor unei inimi de broască. Partea stângă a graficului a fost obținută în cazul când inima a pulsat datorită unei soluții de sare de compoziția obișnuită. Introducerea unei soluții de KCl (1 : 2000), a provocat oprirea definitivă a inimii. Dimpotrivă, prin introducerea unei soluții de $CaCl_2$ (1 : 5000), inima a început treptat să lucreze din nou, pulsând după aceea cu mult mai energic decât în cazul unei soluții de compoziție obișnuită.

Astfel ionul de $Ca^{\cdot\cdot}$ este un stimulent direct al activității inimii, pe când ionul de $K^{\cdot}$ are o acțiune contrarie. Prezența lor simultană în sânge imprimă organismului o activitate cardiacă normală, iar mărirea concentrației unuia poate să anihileze influența celuilalt component. O astfel de relație în procesele fiziologice poartă denumirea de *antagonism* ionic.

Prezența în sânge a ionilor de $Ca^{\cdot\cdot}$ este importantă și dintr'un alt punct de vedere. După cum ne arată experiența, sângele care nu conține acest element nu se coagulează la aer. Ionii de Ca au deci un rol important defensiv în organismele animalelor, deoarece dacă nu ar fi prezenți în sânge, organismul ar sucomba în urma celei mai mici sgârieturi (din cauza pierderii complete a sângelui). Interesant de remarcat este faptul că raportul sărurilor conținute în sânge coagulat este apropiat de raportul sărurilor din apele mărilor, adică a acelui mediu în care după toate probabilitățile s'a născut viața.

In stare liberă elementele subgrupei calciului pot fi obținute cu ajutorul electrolizei sărurilor lor topite. In practică se întrebuințează numai calciul sub formă de metal în stare liberă. Aliajul acestui metal cu plumbul (aproximativ

99% Pb) este întrebuințat pentru cazurile când se cere să se obțină o micșorare a frecării și în scopul acesta Ca intră în compoziția aliajelor de cusineți și rulmenți.

4. Electrolizorul întrebuințat pentru obținerea calciului metalic se vede în fig. 316. El este format dintr'un cuptor căptușit în interior cu grafit și are un dispozitiv de răcire cu apă la exterior. Dintre cei doi electrozi de grafit, catodul este în interior și poate fi răcit cu apă. Cuptorul se încarcă cu $CaCl_2$ anhidru (de obicei cu un adaos de CaF_2 sau KCl pentru scăderea punctului de topire). Procesul decurge la o tensiune de 20—30 volți, intensitatea curentului fiind de 400—500 amperi pentru temperatura cea mai scăzută posibil. Din cauza acestei temperaturi scăzute, căptușeala de grafit rămâne întotdeauna acoperită cu un strat protector de săruri solide. Deoarece calciul se depune bine pe catod numai atunci când intensitatea curentului este suficient de mare, catodul se ridică în timpul electrolizei din ce în ce mai sus, astfel încât numai capătul lui să rămână acoperit cu sarea topită. Astfel însuși calciul metalic formează catodul (care se găsește izolat de aer de un strat de sare, ce se solidifică în atingere cu aerul). Purificarea lui se face de obicei prin sublimare sub vacuum.

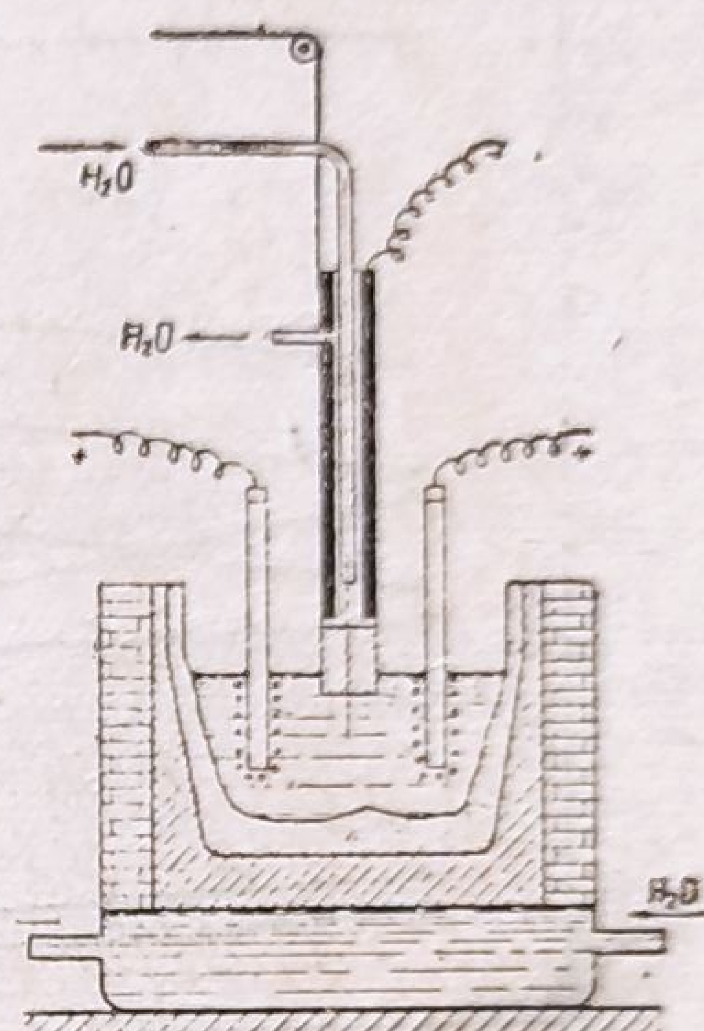


Fig. 316. — Electrolizorul pentru obținerea calciului metalic.

Elementele acestei subgrupe se prezintă sub formă de metale albe, cu un luciu argintiu. Calciul este destul de dur, în timp ce stronțiul și mai ales bariul sunt cu mult mai moi. Ultimul stă în privința durității pe aceeași scară cu plumbul. In tabela de mai jos sunt câteva date constante fizice ale metalelor alcalino-pământoase.

Toți compușii volatili ai metalelor alcalino-pământoase colorează flacăra într'o culoare caracteristică: Ca în roșu-portocaliu, Sr și Ra în roșu-carmin și Ba în galben-verzui. De această caracteristică ne servim dese ori în analizele chimice pentru identificarea acestor elemente.

In aer Ca și analogii săi se acoperă imediat cu un strat gălbui format din oxid normal (EO) și în mai mică măsură de *peroxid* (EO_2) și de *azotură* (E_3N_2) a elementelor respective. In seria tensiunilor aceste elemente se află așezate în stânga magneziului și de aceea elimină hidrogenul la rece nu numai din

Proprietatea	Ca	Sr	Ba	Ra
Densitatea	1,5	2,6	3,6	5,0
Temperatura de topire (°C)	851	771	704	960
Temperatura de fierbere (°C)	1440	1370	1540	1140
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	21	4	—	—

acizii diluați, dar și din apă. Intensitatea reacției se mărește la trecerea dela Ca spre Ra. In toate combinațiile lor stabile, aceste elemente sunt numai *bivalente*.

Metalele alcalino-pământoase se combină foarte energic cu metaloizii, degajând astfel o cantitate mare de căldură, după cum se și vede din date din fig. 317. Un interes deosebit îl prezintă *hidrurile* cristaline ale acestor elemente

(EH_2), care se obțin ușor prin încălzirea elementelor respective la 200°—400° într'un curent de hidrogen uscat. Acești compuși au un caracter ionic tipic, în care anionul este hidrogenul cu sarcină negativă (H^-). Metalele alcalino-pământoase intră în combinație directă chiar cu azotul și la o încălzire mică, deci cu un element inert din punct de vedere chimic, în stare liberă. La o încălzire puternică, aceste elemente se combină chiar și cu carbonul, dând naștere la *carburi* EC_2.

5. Cu ajutorul reacției care are loc între aceste metale și amoniac în stare lichidă sau gazoasă, la rece, se formează *amoniacații complecși* ai calciului, stronțiului și bariului, care prezintă un interes deosebit [$E(NH_3)_6$]. Acești complecși sunt substanțe solide cu luciu metalic, care după înfățișarea exterioară se aseamănă cu aurul sau cuprul, caracterizându-se printr'o conductibilitate electrică foarte bună. Acest lucru ne permite să le considerăm ca pe niște săruri în care cationul complex este [$E(NH_3)_6$]$^{++}$ (sau [$E(NH_3)_6$]$^{+}$), iar anionul *electronii liberi.*

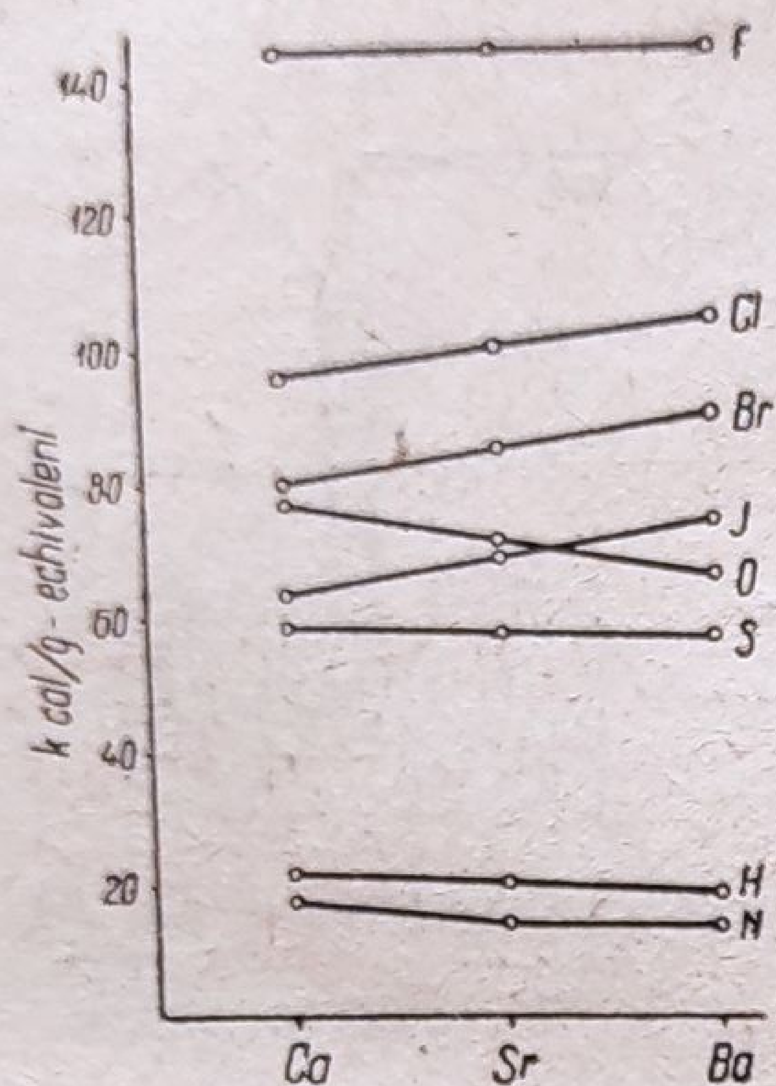


Fig. 317. — Temperaturile de formare a combinațiilor de Ca, Sr și Ba.

In aer acești complecși se autoaprind, iar atunci când sunt păstrați un timp mai îndelungat fără a veni în atingere cu aerul, ei trec în amidele respective $E(NH_2)_2$. Stabilitatea acestor complecși scade puțin în direcția Ca — Sr — Ba, după cum se vede din temperaturile arătate mai jos, prin care tensiunea vaporilor de amoniac atinge 50 mm. Pentru comparație sunt arătate și datele respective pentru amoniacatul [$E(NH_3)_6$]J_2:

E	Ca	Sr	Ba
[$E(NH_3)_6$]	12°	+ 4°	— 3°
[$E(NH_3)_6$]J_2	96°	62°	+ 20°

Reacția dintre metalele alcalino-pământoase cu amoniacul prin încălzire este cu totul diferită de reacția lor la rece, așa că în primul caz se obțin azoturile și hidrurile respective.

6. Soluțiile diluate ale metalelor alcalino-pământoase în amoniac lichid sunt colorate într'un albastru intens. Prin acțiunea oxidului de carbon asupra acestor soluții se pot obține *carbonilii* de Ca, Sr și Ba și anume $E(CO)_2$, care sunt compuși solizi și nevolatili. Aceste combinații sunt probabil săruri în care anionul $C_2O_2^{2-}$ are următoarea structură electronică:



$$[:\ddot{O} = \ddot{C} - \ddot{C} = O:]^{2-}$$

Prin încălzirea acestor metale în aer, ele se aprind și ard dând naștere la *oxizi* EO. In tehnică, aceștia se obțin de obicei prin încălzirea puternică a carbonaților naturali.

Oxizii calciului și ai analogilor lui sunt substanțe albe, care se topesc foarte greu și care se combină energic cu apa, formând *hidroxizii* de culoare albă [$E(OH)_2$]. Aceștia din urmă sunt *baze puternice, care se disolvă destul de bine în apă.* Caracterul bazic al hidroxizilor se intensifică dela Ca spre Ba. Paralel cu această proprietate crește și solubilitatea lor în apă.

Oxidul de calciu (*varul nestins*) ca și produsul reacției lui cu apa, $Ca(OH)_2$ (*varul stins*) se întrebuințează pe o scară foarte largă la construcții. Din punct de vedere chimic operația de „stingere" a varului constă în combinarea apei cu CaO, reacție care este destul de exotermică:



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 16 \text{ kcal}$$

Hidroxidul de calciu este cea mai ieftină bază şi de aceea se întrebuinţează mult în tehnică. Oxidul de stronţiu (SrO) se întrebuinţează în industria zahărului, iar soluţia de $Ba(OH)_2$ (*apa de barită*) este un reactiv de laborator foarte important (serveşte la identificarea CO_2).

7. Variaţia proprietăţilor oxizilor cât şi a hidroxizilor, se observă destul de regulat nu numai în cazul elementelor subgrupei calciului, dar şi pentru elementele unei serii mai largi Be — Ba. In tabela de mai jos unele din aceste proprietăţi sunt puse alături de razele ionilor respectivi. După cum se vede din această tabelă, toate proprietăţile arătate variază foarte regulat odată cu razele ionilor respectivi. Excepţia pentru temperatura de topire a BeO se explică probabil prin faptul că reţeaua cristalină este în acest caz de alt tip (tipul ZnS), spre deosebire de reţelele celorlalţi oxizi (de tip NaCl).

Elementul	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Raza ionului E^{2+} (Å)	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43
Temperatura de topire (EO) (°C)	2570	2800	2586	2430	1923
Căldura de hidratare EO (kcal/mol g) . . .	3,4	9,7	15,9	19,5	24,5
Solubilitatea $E(OH)_2$ la 20° (mol-gram/litru)	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$

Caracterul bazic al hidroxizilor se intensifică brusc la trecerea dela Be spre Ba. Astfel pentru constantele de disociere secunde $[K_2]$ ale $Ca(OH)_2$ şi $Ba(OH)_2$ au fost obţinute valorile 0,03 respectiv 0,23.

8. Din soluţii, hidroxizii $E(OH)_2$ cristalizează de obicei cu apă de cristalizare sub formă de $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ şi $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$. In timp ce disolvarea hidroxizilor (cât şi a monohidratului de $Ca(OH)_2$) se produce cu degajare de căldură, disolvarea hidroxizilor de Ba şi Sr cu 8 molecule de apă se produce cu absorbţie de căldură (kcal/mol-g):

	Ca	Sr	Ba
$E(OH)_2$	+ 2,8	+ 11,6	+ 12,3
$E(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	—	— 14,6	— 16,2

Astfel după principiile lui Le Chatelier, solubilitatea hidroxizilor de calciu pe de o parte şi a Sr şi Ba pe de altă parte (faza solidă a hidroxizilor cu 8 molecule de apă), variază invers cu temperatura (gram/litru H_2O):

	0°	20°	50°	100°
$Ca(OH)_2$	0,173	0,166	0,13	0,08
$Sr(OH)_2$	0,4	0,8	2,5	21,8
$Ba(OH)_2$	1,7	4,3	13,1	101,5 (80°)

Din cauza creşterii importante a solubilităţii lor prin încălzire, hidroxizii de Sr şi Ba pot fi uşor recristalizaţi. Stabilitatea legăturii moleculelor de apă în cristale se măreşte ca şi în cazul hidroxizilor la trecerea dela Ca spre Ba. Acest lucru reiese din curbele de deshidratare ale hidroxizilor $E(OH)_2$ din fig. 318.

9. Dacă pentru „stingerea" varului înlocuim apa cu o soluţie de NaOH, obţinem aşa numita „calce sodata". In practică, pentru a se obţine acest „var", se adaugă la soluţia de sodă CaO bine pulverizat şi după o prealabilă amestecare minuţioasă a acestei mase, ea este evaporată în vase de fier până la completă uscare. Calcea sodată este un amestec intim de $Ca(OH)_2$ şi NaOH şi se întrebuinţează pe o scară întinsă în laboratoare pentru absorbţia bioxidului de carbon. Compoziţia sa aproximativă este: 83% $Ca(OH)_2$, 5% NaOH, 12% H_2O.

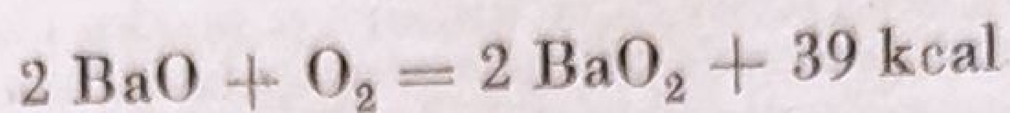
In afară de oxizii normali, se cunosc pentru elementele subgrupei Ca şi *peroxizii* EO_2 de culoare albă. O importanţă practică o are numai *peroxidul de bariu* (BaO_2), care se întrebuinţează mai ales pentru albire (mătasea, paiele, etc.) cât şi ca materie primă pentru obţinerea apei oxigenate. Această fabricaţie se bazează pe reversibilitatea următoarei reacţii:



$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows BaO_2 + 2\,H_2O$$

Deoarece H_2O_2 este ea însăşi un acid foarte slab, echilibrul acestei reacţii se deplasează practic aproape complet spre stânga sub influenţa unor acizi ca acidul carbonic [din cauza neutralizării Ba (OH_2)].

BaO_2 tehnic se obţine prin încălzirea BaO într'un curent de aer la o temperatură de aproximativ 500°. Astfel oxigenul se combină cu oxidul de bariu, reacţie care este destul de exotermică :



$$2\,BaO + O_2 = 2\,BaO_2 + 39\ \text{kcal}$$

Dacă se merge cu încălzirea mai departe, BaO_2 se descompune din nou în oxid de bariu şi oxigen. Pe aceasta se sprijinea metoda de obţinere a oxigenului din aer (procedeul lui Brin), care în prezent este abandonată. Din cauza descompunerii peroxidului de bariu la temperaturi înalte, prin arderea bariului metalic se obţine numai oxidul său.

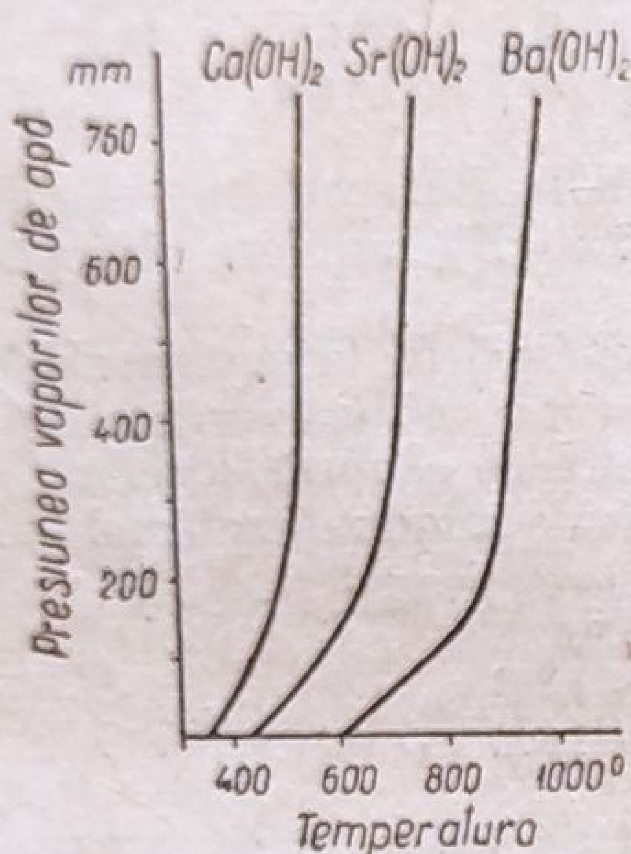
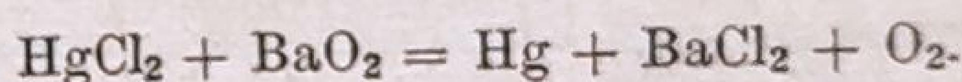


Fig. 318. — Curbele de deshidratare pentru $E(OH)_2$.

10. Formarea peroxizilor de Ca şi Sr din oxizii lor este întovărăşită ca şi în cazul BaO_2 de o degajare de căldură (mai mică totuşi) şi anume 9 şi respectiv 25 kcal pentru 1 moleculă-gram de oxigen. Din această cauză sunt şi mai puţin stabili decât peroxidul de bariu. Metoda generală de obţinere a peroxizilor EO_2 se bazează pe reacţia dintre hidroxizii respectivi cu apa oxigenată. Astfel se formează peroxizii care cristalizează cu apă $EO_2 \cdot 8\,H_2O$ şi prin a căror deshidratare la 100°—130° se pot obţine peroxizii în stare liberă. Pe lângă cristalul hidratat de BaO_2 se cunoaşte şi produsul în stare solidă al combinaţiei dintre apa oxigenată şi peroxidul de bariu $BaO_2 \cdot H_2O_2$. Cu toate că în raport cu multe substanţe peroxidul de bariu, ca şi apa oxigenată, este un oxidant puternic, el reacţionează totuşi cu unele substanţe ca reducător.

Un astfel de caracter îl are şi reacţia dintre BaO_2 cu sărurile multor metale grele.

Aşa, de exemplu, cu clorura de mercur, reacţia are loc conform ecuaţiei :



$$HgCl_2 + BaO_2 = Hg + BaCl_2 + O_2.$$

11. Pentru metalele alcalino-pământoase se cunosc de asemenea, în afară de peroxizii de culoare albă EO_2 şi produşii de culoare galbenă cu un conţinut mai bogat în oxigen şi care corespund formulei EO_4 (nu au fost obţinuţi însă în stare liberă). Aceştia se prepară într'o proporţie de 7—8%) prin încălzirea hidraţilor peroxizilor obişnuiţi cu o soluţie de 30% H_2O_2. Spre deosebire de peroxizii obişnuiţi, stabilitatea acestora scade brusc în direcţia Ca — Sr — Ba : în timp ce CaO_4 anhidru rezistă fără a se descompune până la 270° (deshidratarea fiind făcută la 130°), BaO_4 se descompune chiar la 50°—60°. Apa descompune peroxizii EO_4, de coloare galbenă, în EO_2 şi în oxigen molecular.

Combinându-se cu acizii, oxizii şi hidroxizii metalelor alcalino-pământoase dau naştere uşor la *săruri*. Acestea sunt de obicei incolore. Dintre derivaţii acizilor minerali obişnuiţi, sărurile ce conţin anionii de Cl^-, Br^-, J^- şi NO_3^- sunt uşor solubile ; dimpotrivă sărurile cu anioni F^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} şi PO_4^{3-} sunt greu solubile în apă. Spre deosebire de ionii de $Ca^{\cdot\cdot}$ şi $Sr^{\cdot\cdot}$, ionul de $Ba^{\cdot\cdot}$ este foarte otrăvitor. Multe dintre sărurile acestor elemente au o largă întrebuinţare în diferite domenii.

12. Solubilitatea sărurilor celor mai importante (precum şi a hidroxizilor) de Ca, Sr şi Ba în condiţii obişnuite, este arătată în fig. 319, din care reiese că pentru diferiţii

anioni din seria Ca — Sr — Ba ca variază în mod cu totul deosebit. Acest fapt este foarte important pentru chimia analitică, deoarece pe el se bazează unele metode de separare, unul de celălalt, a cationilor acestor elemente. Astfel, deosebirea netă dintre solubilitatea cromaţilor acestor elemente, ne dă posibilitatea de a-i separa. Solubilitatea extrem de redusă a oxalatului de calciu ne serveşte pentru identificarea urmelor acestui element (de exemplu în apa de băut obişnuită).

13. Solubilitatea redusă a sărurilor de calciu, cât şi a analogilor săi, ne permite de a observa cu multă uşurinţă regularitatea legată de noţiunea privitoare la *produsul solubilităţilor* (v. § 6, 2).

Astfel, de exemplu, din faptul că valoarea numerică a acestui produs este cu mult mai mare pentru $CaSO_4$ ($6 \cdot 10^{-5}$) decât pentru CaC_2O_4 ($2 \cdot 10^{-9}$), reiese că şi concentraţia ionilor de calciu într'o soluţie saturată de $CaSO_4$ va fi suficientă pentru precipitarea oxalatului de calciu. De aceea precipitând calciul cu ajutorul unei soluţii de sulfat oarecare, noi putem identifica, în filtrat, ionii de $Ca^{\cdot\cdot}$ cu ajutorul unui reactiv mai sensibil, cum ar fi oxalaţii.

In mod analog, comparând valoarea produsului solubilităţilor:

$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$

putem vedea că concentraţia ionilor de SO_4'' (egală cu $\sqrt{I_P}$) din soluţia saturată de sulfat de calciu (apa de gips) este complet suficientă pentru formarea de precipitate cu ionii atât de $Sr^{\cdot\cdot}$, cât şi de $Ba^{\cdot\cdot}$. Dimpotrivă o soluţie saturată de $SrSO_4$, care formează precipitate cu ionii de $Ba^{\cdot\cdot}$, nu va reacţiona cu ionii de $Ca^{\cdot\cdot}$, deoarece concentraţia SO_4'' nu este suficient de mare pentru a atinge valoarea produsului solubilităţii pentru $CaSO_4$. Pe aceste date se bazează întrebuinţarea apei de gips la analize, ca reactiv pentru ionii de $Sr^{\cdot\cdot}$ şi $Ba^{\cdot\cdot}$, iar soluţia saturată de $SrSO_4$ ca reactiv pentru $Ba^{\cdot\cdot}$.

14. După cum s'a arătat (V, § 6), disolvarea în apă a unor precipitate insolubile cu ajutorul acizilor are loc numai atunci când reacţia chimică respectivă poate să aibă drept urmare formarea de combinaţii suficient de puţin disociabile. Să analizăm din acest punct de vedere reacţia dintre sărurile de Ba, care practic sunt insolubile în apă — $BaCO_3$, BaC_2O_4 şi $BaSO_4$ — cu HCl şi CH_3COOH diluaţi.

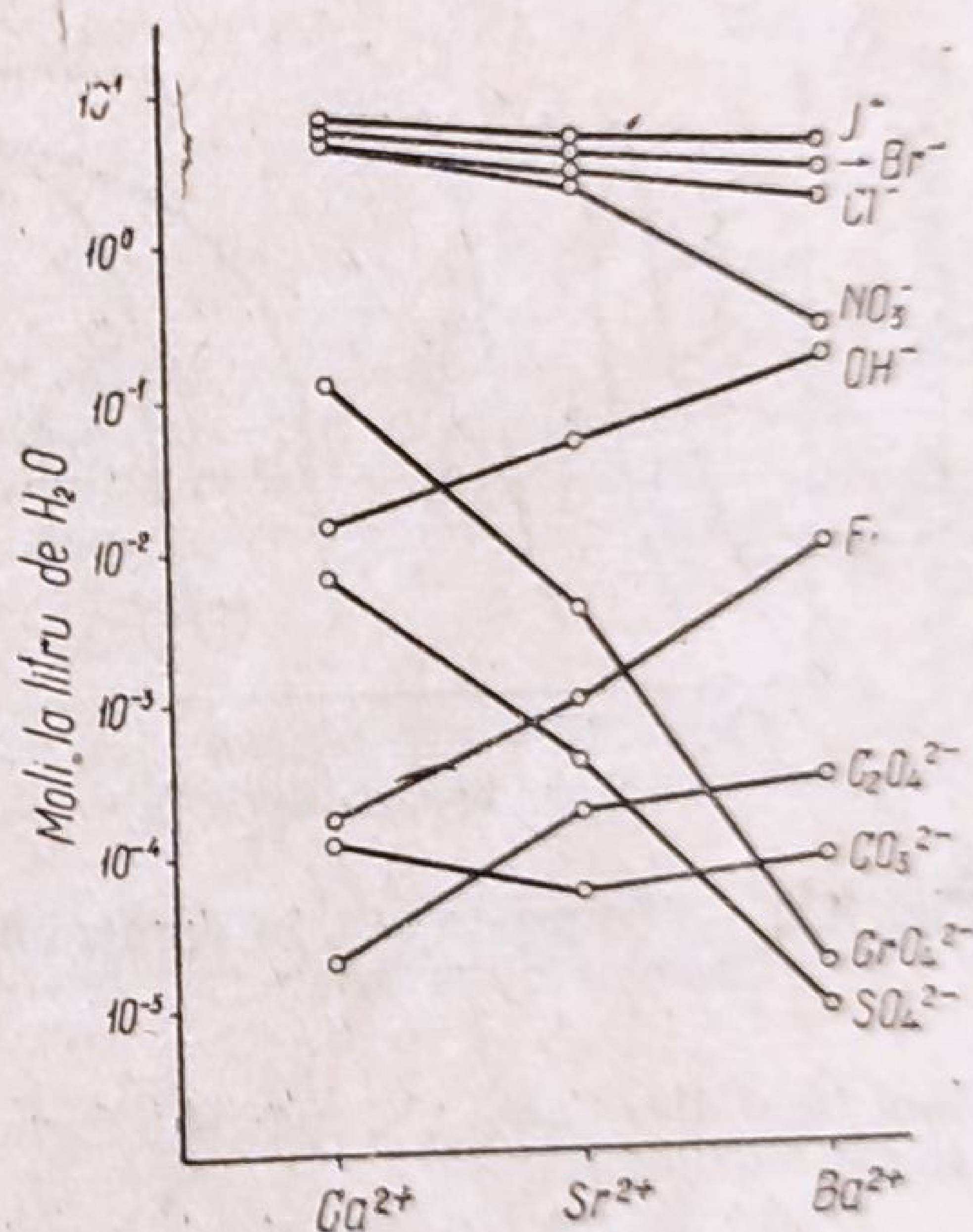


Fig. 319. — Solubilitatea sărurilor mai importante de Ca, Sr şi Ba.

Produsul solubilităţilor pentru aceste săruri este:

BaC_2O_4	$BaCO_3$	$BaSO_4$
$2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$

Tăria acizilor creşte în direcţia: H_2CO_3 — CH_3COOH — $H_2C_2O_4$ — H_2SO_4 — HCl. Numai acidul carbonic, care este foarte slab, disociază mai puţin decât acidul acetic dintre toţi aceşti acizi enumeraţi. Din această cauză $BaCO_3$ se disolvă în acidul acetic, pe când oxalatul de bariu şi sulfatul de bariu sunt insolubili în acesta. Dela prima vedere toate aceste 3 precipitate ar trebui să se disolve în acid clorhidric. Intr'adevăr, carbonatul de bariu şi oxalatul de bariu se disolvă uşor în acest acid; $BaSO_4$ dimpotrivă este practic insolubil. Această excepţie aparentă este condiţionată de faptul că diferenţa dintre gradul de disociere a acidului clorhidric şi cel al acidului sulfuric, este relativ mică, pe când produsul solubilităţii pentru $BaSO_4$ este foarte mic. Astfel ionii de SO''_4 se leagă mai complet (ies din sfera reacţiei) de ionii $Ba^{\cdot\cdot}$ decât ionii $H^{\cdot}$ oferiţi de acidul clorhidric, iar echilibrul reacţiei este practic complet deplasat în sensul menţinerii precipitatului.

15. Disolvarea sării unui acid slab în acizi mai puternici, trebue să decurgă cu atât mai repede, cu cât este mai mare concentrația ionilor H· oferiți de acidul respectiv din soluție, adică cu cât este mai puternic acest acid. De regulă, acest lucru se și întâmplă în realitate. Uneori se observă totuși o excepție aparentă. Astfel, de exemplu disolvarea carbonatului de calciu în acid acetic relativ slab decurge cu mult mai repede decât în acidul sulfuric, cu mult mai puternic. Ingreunarea disolvării este determinată în acest caz (ca și în alte cazuri asemănătoare), de formarea, la suprafața carbonatului, a unui strat greu solubil de $CaSO_4$, care stingherește acțiunea ulterioară pe care ar trebui s'o aibă acidul sulfuric, cu mult mai puternic.

Sărurile *halogenate* ale metalelor alcalino-pământoase se pot împărți, din punct de vedere al proprietăților lor, în două grupe destul de distincte. Din prima fac parte fluorurile, iar din cea de a doua derivații celorlalți halogeni. Fluorurile nu se disolvă nici în apă și nici în acizii minerali diluați. Ele nu formează cristale cu molecule de apă. Sărurile celorlalți halogeni se disolvă ușor în apă și se depun în soluții sub formă de cristale hidratate. Dintre sărurile halogenate sunt întrebuințate în practică mai ales CaF_2 și $CaCl_2$.

16. Punctele de topire și de fierbere ale fluorurilor de Ca, Sr și Ba sunt foarte ridicate (punct de topire CaF_2 1400°, BaF_2 1350°; temperatura de fierbere CaF_2 2500°, SrF_2 2460°, BaF_2 2260°). Atunci când aceste săruri se obțin prin descompunere, prin schimb

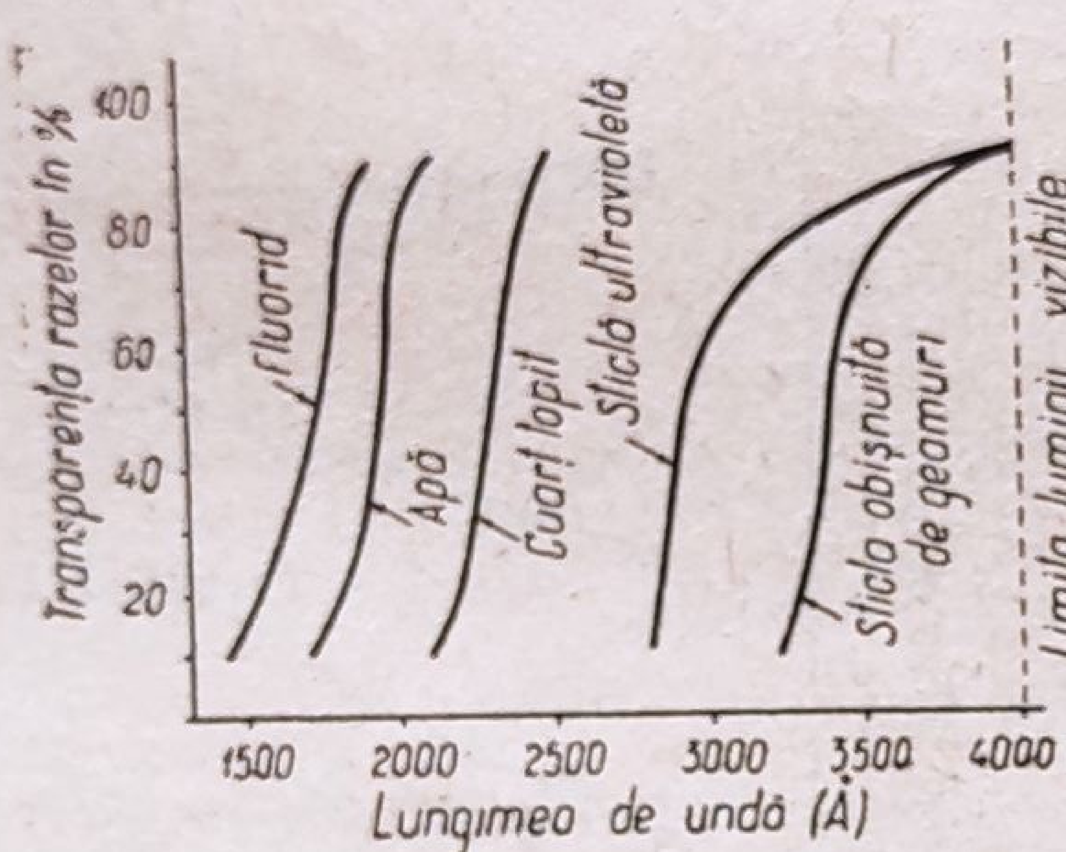


Fig. 320. — Transparența în domeniul razelor ultraviolete.

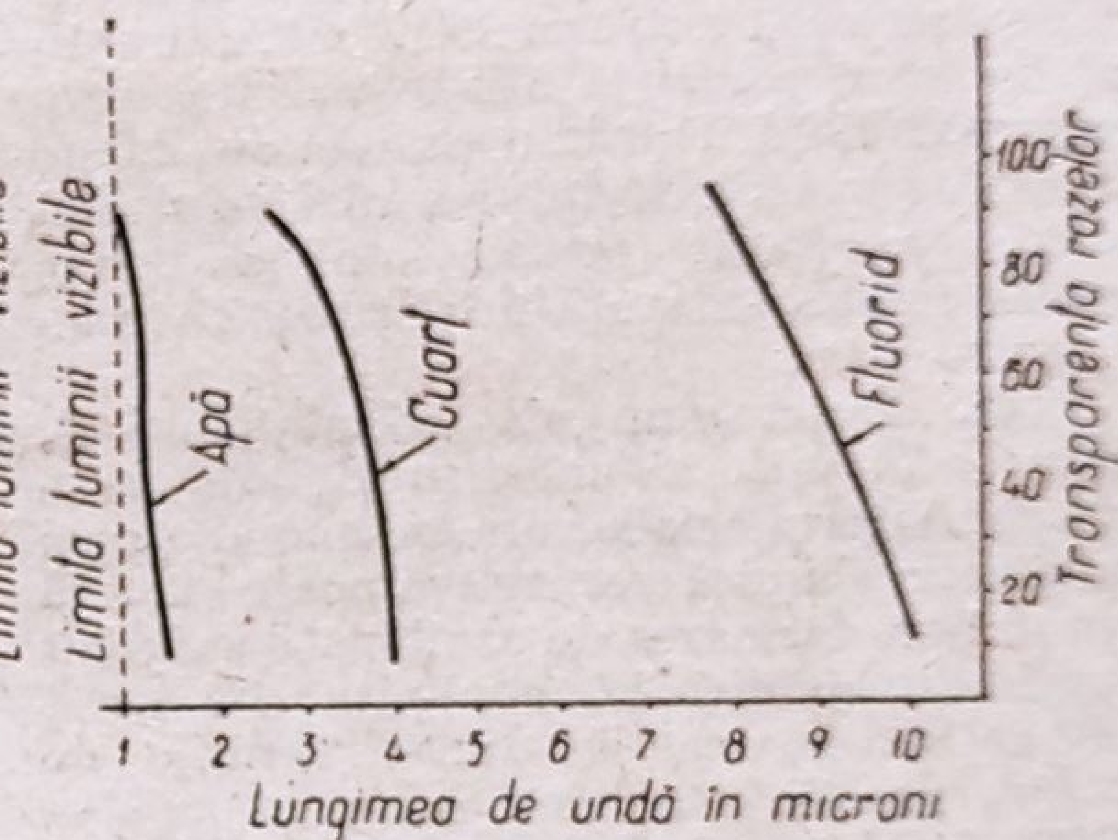


Fig. 321. — Transparența în domeniul razelor infraroșii.

de ioni (mai ales CaF_2) ele apar sub formă de precipitate spongioase, care trec foarte ușor în soluții coloidale.

Dintre fluoruri, o importanță practică o are numai CaF_2 naturală, care se întrebuințează în cantități mari în industria ceramicei și servește și ca materie primă pentru fabricarea HF, etc. Extracția anuală mondială a fluorinei depășește cifra de 100 000 tone.

17. Un domeniu în care se întrebuințează fluorina care, dacă nu este mare, în schimb însă este foarte important, este cel al construirii diferitelor aparate optice. Această întrebuințare este determinată de transparența, mărimea și lipsa defectelor interne ale cristalelor de fluorină, care se întâlnesc însă foarte rar. Zăcăminte bogate de astfel de fluorină „optică" se găsesc în U.R.S.S., în Tadjikistan.

Valoarea deosebită a acestui mineral pentru optică se bazează pe transparența lui excepțională față de razele ultraviolete cât și infraroșii. După cum se vede și din fig. 320 și 321, fluorina întrece cu mult, din acest punct de vedere, sticla obișnuită cât și pe aceea de cuarț.

18. Clorurile, bromurile și iodurile metalelor alcalino-pământoase, se obțin de obicei din soluții cu 6 (Ca, Sr) sau 2 (Ba) molecule de apă. Multe dintre acestea sunt

delicvescente și se disolvă ușor în alcool. Ambele proprietăți se intensifică în direcțiile Ba — Sr — Ca și Cl — Br — J. Iată temperaturile de topire al sărurilor deshidratate:

$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaJ_2	$SrCl_2$	$SrBr_2$	SrJ_2	$BaCl_2$	$BaBr_2$	BaJ_2
772°	760°	575°	873°	643°	507°	962°	847°	—

cu punctele lor de topire foarte apropiate. Se pot obține săruri deshidratate prin încălzirea treptată a cristalelor lor hidratate până la temperaturi destul de înalte (pentru $CaCl_2$ peste 260°). Prin încălzire rapidă se pierde o parte din acidul liber. Clorura de calciu formează ușor soluții suprasaturate.

Numai puține dintre aceste săruri se întrebuințează deocamdată în practică. Astfel clorura de calciu anhidră, din cauza proprietăților ei higroscopice, se întrebuințează deseori ca mijloc de uscare, iar cristalele hidratate ale acestei sări, împreună cu zăpadă, servesc pentru amestecuri refrigerente, iar soluția ei pentru stropirea drumurilor în scopul de a le curăți de praf. Această ultimă întrebuințare se bazează și ea pe proprietățile higroscopice ale $CaCl_2$, datorită căreia drumul stropit cu această sare rămâne un timp îndelungat umed. Clorura de bariu se întrebuințează în lupta contra dăunătorilor agriculturii și ca un reactiv foarte important (pentru ionul SO_4'') în laboratoarele de chimie. Bromura de calciu se întrebuințează în fotografie și în medicină.

19. Soluțiile de $CaCl_2$ se întrebuințează uneori ca lichide ce servesc pentru menținerea constantă a temperaturilor înalte și joase. In tabela de mai jos sunt redate punctele de fierbere și de congelare ale unor astfel de soluții în raport cu concentrația lor:

g $CaCl_2$/100 g apă	25,0	41,5	69,0	101	137,5	178	222	268	292
Temperatura de fierbere (°C) . .	105	110	120	130	140	150	160	170	175

g $CaCl_2$ în 100 g soluție	5	10	15	20	25	30	32,5
Temperatura de congelare (°C) . . .	- 2,4	- 5,9	- 11,0	- 16,6	- 29,9	- 18,0	- 51,0

20. In afară de halogenurile obișnuite se cunosc de asemenea unele halogenuri, ce constitue derivații cationilor monovalenți ai acestor elemente, dintre care au fost mai bine studiați CaCl, CaJ, CaF și BaCl. Primele 3 combinații se obțin prin încălzirea la temperaturi ridicate a halogenurii normale respective cu calciu metalic, de exemplu conform ecuației:



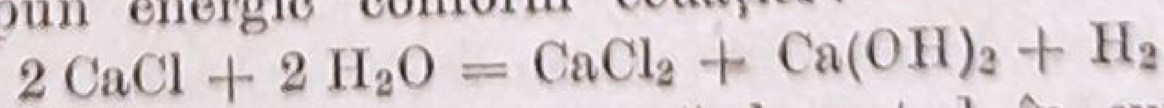
$$CaCl_2 + Ca = 2\,CaCl$$

Prin răcire lentă, toate aceste combinații se descompun iarăși în halogenură normală și metal. Cu ajutorul unei răciri foarte repezi se pot totuși obține halogenurile acestea și în condiții obișnuite.

Printr'o solidificare bruscă halogenurile calciului monovalent se pot obține sub formă de cristale frumoase. In tabela de mai jos sunt redate limitele stabilităților lor și coloarea respectivă:

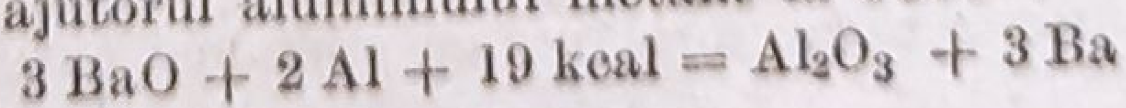
Combinația	CaJ	CaCl	CaF
Limita stabilității	>780°	>800°	>1400°
Culoarea	brună	roșu-violet	galben-portocaliu

Deoarece reacția lor de descompunere are loc la temperaturi obișnuite cu o viteză foarte redusă, halogenurile calciului monovalent, brusc răcite, se pot păstra după aceea un timp foarte îndelungat. Din cauza proprietăților lor higroscopice foarte pronunțate aceste combinații trebue ferite totuși de umiditatea din aer, deoarece venind în contact cu apa, ele se descompun energic conform ecuației:



$$2\,CaCl + 2\,H_2O = CaCl_2 + Ca(OH)_2 + H_2$$

Clorura bariului monovalent se formează la catod în cursul electrolizei clorurii de bariu topite. Din această cauză obținerea bariului metalic cu ajutorul electrolizei este cu mult mai grea decât în cazul Sr sau Ca. Bariul se poate obține mai ușor prin reducerea BaO (sub vacuum), cu ajutorul aluminiului metalic la 1200°:



$$3\,BaO + 2\,Al + 19\ kcal = Al_2O_3 + 3\,Ba$$

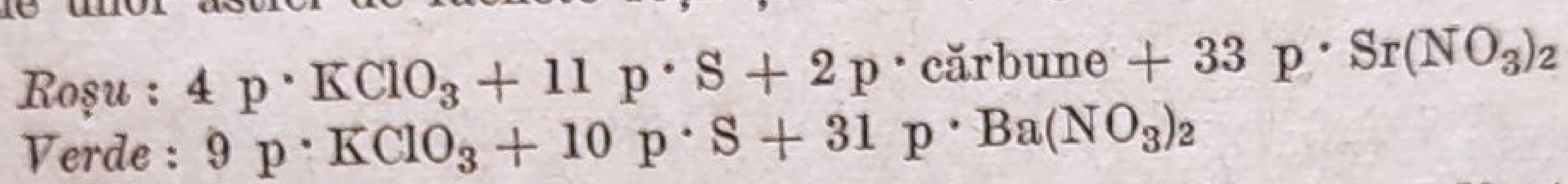
Spre deosebire de calciu și stronțiu, care cristalizează sub formă de cub prin centru, in care ionii sunt așezați compact, bariul cristalizează după tipul CsCl.

Azotul de bariu cristalizează în condiții obișnuite fără apă. Din contra, azotații de Ca și Sr se obțin din soluții sub formă de cristale hidratate. Acestea din urmă sunt ușor solubile în apă, pe când solubilitatea $Ba(NO_3)_2$ și $Ra(NO_3)_2$ este cu mult mai mică. La temperaturi obișnuite, cristalele de azotat de bariu nu se disolvă decât foarte încet.

Azotatul de calciu are o întrebuințare largă în domeniul îngrășămintelor minerale cu conținut de azot. Din cauza proprietăților lui higroscopice, această sare nu este transportată ca atare, ci sub formă de sare bazică (prin adăogare de CaO). Azotații de stronțiu și de bariu sunt întrebuințați în pirotehnie pentru prepararea substanțelor care ard cu lumină roșie (Sr) și verde (Ba).

21. Azotații de Ca și Sr cristalizează de obicei cu $4\,H_2O$ și pierd apa când sunt încălziți la o temperatură de peste 100°. Incălziți mai departe, ei trec în nitriții respectivi și numai la temperaturi foarte înalte se descompun în EO și în oxizi de azot. Descompunerea completă se realizează numai la temperaturi extrem de ridicate.

22. Substanțele ce se întrebuințează pentru focurile de artificii sau pentru așa numitele rachete luminoase și care prin ardere produc o lumină viu colorată (într'o anumită coloare), servesc la semnalizări mai ales în timp de război. Mai jos sunt compozițiile aproximative ale unor astfel de rachete roșii și verzi (în greutate):



Roșu: $4\,p \cdot KClO_3 + 11\,p \cdot S + 2\,p \cdot \text{cărbune} + 33\,p \cdot Sr(NO_3)_2$

Verde: $9\,p \cdot KClO_3 + 10\,p \cdot S + 31\,p \cdot Ba(NO_3)_2$

Calitatea substanței obținute depinde mult de starea anhidră a ingredientelor cât și de modul în care au fost mărunțiți și amestecați componenții.

Sulfații de Sr și Ba cristalizează în condiții obișnuite fără apă. La peste 66° se obține din soluție și sulfatul de calciu anhidru. La o temperatură mai joasă precipită gipsul, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$. In apă, acești sulfați sunt greu solubili, solubilitatea lor descrescând brusc dela Ca spre Ra.

Incălzit până la 170°, gipsul trece într'un hidrat mai sărac în apă $2\,CaSO_4 \cdot H_2O$ (ipsosul). Prin amestecarea aluatului format din praful acestui hidrat cu apă (60—80% din greutatea ipsosului) acesta intră din nou în combinație, obținându-se astfel solidificarea întregii mase din cauza cristalizării. Pe aceasta se bazează întrebuințarea ipsosului pentru confecționarea formelor de turnătorie cât și a copiilor de ipsos după anumite obiecte cât și ca material liant pentru construcții.

23. Solubilitatea sulfaților metalelor alcalino-pământoase la temperaturi obișnuite este aproximativ următoarea:

$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$RaSO_4$
$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$ mol/litru.

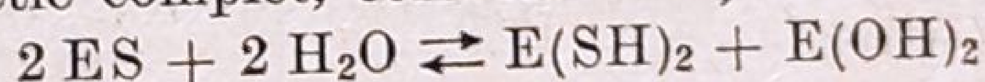
Solubilitatea în acid sulfuric concentrat este cu mult mai mare, lucru care se datorește formării parțiale de compuși complecși. Astfel, complecșii de tipul $ESO_4 \cdot H_2SO_4$ au fost obținuți și în stare liberă. Sărurile duble cu sulfații de Na, K, NH_4, ce corespund acidului complex $H_2[E(SO_4)_2]$ sunt cunoscute numai pentru Ca și Sr. Faptul că $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$ este de o solubilitate relativ mare, ne servește câteodată în chimia analitică pentru separarea calciului de stronțiu, a cărui sare este cu mult mai puțin stabilă și foarte puțin solubilă în apă.

24. Arderea tehnică a gipsului în vederea obținerii unui material liant (ipsos), se face la o temperatură de maximum 180°. Produsul obținut se găsește în comerț sub denumirea de *ipsos*. Arderea efectuată la o temperatură de 500—700° are ca rezultat obținerea unui sulfat de calciu deshidratat, care nu mai leagă apa și de aceea nici nu mai poate fi întrebuințat în mod direct ca material liant. Sărurile bazice de sulfat de calciu (așa numitul *ipsos hidraulic*) care se obțin cu ajutorul unor temperaturi și mai înalte (900—1200°), amestecate cu apă, dau iarăși o masă care se întărește repede. Această întărire este rezultatul legării apei și cristalizării materialului. Cristalele care se formează se contopesc și se lipesc între ele, astfel încât dau o mare rezistență mecanică masei care se solidifică. Aceasta rămâne totuși foarte rezistentă față de acțiunea apei, față de variațiile de temperatură, etc. Ipsosul hidraulic se întrebuințează la construcții pentru turnarea podelelor, a scărilor, a pervazelor de ferestre, etc., cât și în calitate de material liant. Cimentul anhidru care se aseamănă cu el din punctul de vedere al proprietăților, se poate obține prin adăogarea la cimentul obișnuit a unor cantități mici de CaO (Budnicov, 1923). Ipsosul hidraulic a fost cunoscut încă de pe timpul Egiptenilor, din antichitate, găsind de pe atunci încă o întrebuințare largă la diferite construcții.

25. Gipsul natural (și mai bine încă cel anhidru), se mai întrebuințează ca materie primă la fabricarea combinată atât a acidului sulfuric cât și a cimentului. In acest scop un amestec fin de: sulfat de calciu, nisip, cărbune și argilă (cu cantități mici de oxid de fier, jucând rol de catalizator), se arde în cuptorul rotativ de ciment. Bioxidul de sulf care se formează în urma arderii trece la fabricarea propriu zisă a acidului sulfuric, iar produsul solid rămas dă o calitate satisfăcătoare de ciment.

26. O descompunere termică analoagă este caracteristică și pentru sulfații de Sr și Ba. Aceasta se produce însă numai la temperaturi cu mult mai ridicate (mai ales în cazul $BaSO_4$). In tehnică $SrSO_4$ natural se întrebuințează mai ales ca materie primă pentru obținerea altor combinații de stronțiu. Sulfatul de bariu se întrebuințează în cantități importante în calitate de vopsea minerală albă. Fiind foarte rezistent față de tot felul de acțiuni, el poate fi întrebuințat cu rezultate satisfăcătoare și amestecat de obicei cu alte vopsele. Sulfatul de bariu se întrebuințează în cantități mari și în industria hârtiei, fiind unul dintre componenții principali pentru confecționarea unor calități speciale de carton și de hârtie (acea fotografică.) Fiind insolubil în apă și în acizii minerali diluați, $BaSO_4$ (spre deosebire de celelalte săruri de bariu), nu este otrăvitor. Deoarece el absoarbe complet razele Röntgen, suspensia prafului lui în apă este administrată bolnavului înainte de a i se face radiografia stomacului și intestinelor.

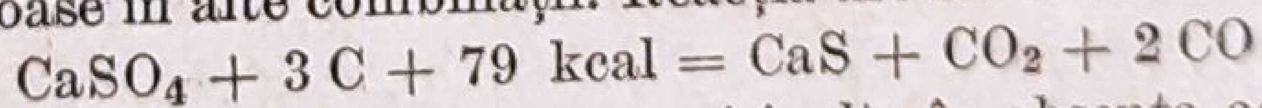
27. Sulfurile de Ca, Sr și Ba sunt în stare pură substanțe solide de coloare albă. Cea mai greu solubilă este CaS, a cărei soluție saturată conține la temperaturi obișnuite circa 0,2 g de sare la 1 litru de apă. In soluție sulfurile neutre ale metalelor alcalino-pământoase hidrolizează practic complet, conform ecuației:



$$2\,ES + 2\,H_2O \rightleftarrows E(SH)_2 + E(OH)_2$$

Sulfurile hidratate ușor solubile ce se formează în timpul hidrolizei, se pot obține și în stare liberă. Dintre cristalele hidratate ale combinațiilor de mai sus au fost obținute $BaS \cdot 6\,H_2O$ și $Ca(SH)_2 \cdot 6\,H_2O$. Hidrosulfura de calciu se întrebuințează în medicină pentru îndepărtarea vremelnică a părului (la operații). In acest scop, partea respectivă a corpului se acoperă timp de 5—10 minute cu o pastă de $Ca(SH)_2$ și glicerină.

Formarea sulfurii ES constitue prima etapă a trecerii sulfaților naturali ai metalelor alcalino-pământoase în alte combinații. Reacția are loc la circa 800°, conform ecuației:



$$CaSO_4 + 3\,C + 79\ \text{kcal} = CaS + CO_2 + 2\,CO$$

Aceste sulfuri sunt foarte stabile la temperaturi înalte în absența aerului. Reacția dintre CaS și bioxidul de sulf, care are loc la temperaturi înalte, poate servi drept metodă de obținere a sulfului elementar. Peste 1000°, reacția are loc conform ecuației:



$$2\,CaS + SO_2 = 2\,CaO + 3\,S$$

Sulfura de bariu se întrebuințează în industria vopselelor minerale.

28. In afară de sulfurile obișnuite, se cunosc și *polisulfurile* de Ca, Sr și Ba, cu compoziția ES_x, care se întrebuințează ca un mijloc puternic pentru îndepărtarea părului în industria pielăriei cât și în lupta cu dăunătorii agriculturii. Stabilitatea acestor polisulfuri crește puternic dela Ca spre Sr și Ba. Astfel, polisulfurile de calciu anhidre nu există în genere, în timp ce pentru bariu este cunoscută nu numai BaS_2 (temperatura de topire 925°), dar și BaS_3 (temperatura de topire 554°).

29. Fenomenul *fosforescenței* este foarte caracteristic pentru sulfurile metalelor alcalino-pământoase. Acest fenomen constă în faptul că unele substanțe fiind expuse în prealabil la lumină un timp mai îndelungat, continuă după aceea la rândul lor de a lumina în întunerec, un timp oarecare. Acest lucru se explică prin faptul că atomii sau moleculele substanței fosforescente emit parțial electroni, când substanța este supusă acțiunii luminii. Prin alipirea ulterioară a electronilor, fenomenul este însoțit de o radiație luminoasă. Substanțele fosforescente pot fi considerate deci ca un fel de acumulator al energiei luminoase.

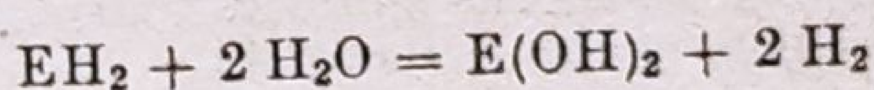
Posibilitatea de a continua să lumineze după ce au fost supuse acțiunii luminii, nu este caracteristică numai pentru sulfurile de Ca, Sr și Ba, dar și pentru soluțiile solide pe care le formează acestea cu sulfurile unor metale grele. In cazul acesta fosforescența este proporțională cu conținutul unei astfel de sulfuri în soluția solidă. O limită este dată totuși de gradul de solubilitate a sulfurii metalului greu în sulfura topită a metalului alcalino-pământos. Deoarece această solubilitate este foarte redusă, conținutul în soluție solidă al sulfurii metalului greu nu se ridică de obiceiu peste 1 : 10 000. Coloarea razelor emise de substanța fosforescentă depinde mai ales de natura sulfurii metalului greu.

In practică, compușii fosforescenți (care se mai numesc corpuri fosforescente), se pregătesc prin topirea unui amestec de componenți pe cât posibil chimic puri. In afara substanțelor necesare pentru prepararea sulfurilor metalelor grele și alcalino-pământoase, mai intră în compoziție de obicei și substanțe care servesc exclusiv pentru scăderea punctului de topire a amestecului. Astfel pentru prepararea unei substanțe fosforescente de culoare verde deschisă se amestecă 40 g $SrCO_3$, 6 g S, 1 g Li_2CO_3, 1 g As_2S_3 și 2 cm^3 de soluție de $TlNO_3$ (1 : 200), iar amestecul astfel obținut se încălzește timp de 3/4 oră până la 1200°. In acest amestec Li_2CO_3 și As_2S_3 au numai rolul de a scădea temperatura de topire a întregului amestec.

Compoziții fosforescente satisfăcătoare dau o lumină destul de intensă, iar durata luminiscenței se măsoară în ore. Pe aceasta se bazează prepararea unor vopsele luminoase, întrebuințate pentru colorarea diferitelor semnalizatoare de noapte, etc.

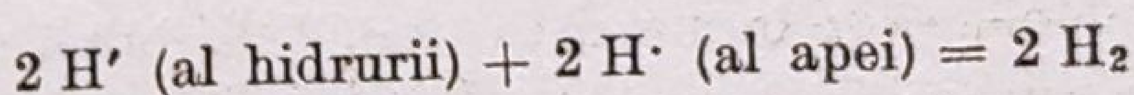
30. *Hidrurile* metalelor alcaline sunt substanțe cristaline, incolore, care au următoarele densități : CaH_2 1,7 ; SrH_2 3,3 ; BaH_2 4,2. Ele pot fi obținute prin încălzirea metalelor libere într'un curent de hidrogen uscat. Temperatura la care începe reacția de adiție a hidrogenului, scade câte puțin în direcția Ca — Sr — Ba (300, 215 și 170°). La 300°—400°, formarea CaH_2 este întovărășită de aprinderea întregii mase.

Incălzite la aer, hidrurile EH_2 se aprind și ard, dând naștere la EO și apă. In absența aerului, ele rezistă la temperaturi destul de ridicate începând să se descompună în metal și hidrogen abia la 600°—700°. Supus unui mic exces de hidrogen sub presiune, CaH_2 se topește la 816° fără a se descompune. Cu apă, hidrurile EH_2 reacționează energic conform ecuației :



$$EH_2 + 2\,H_2O = E(OH)_2 + 2\,H_2$$

sau în ioni

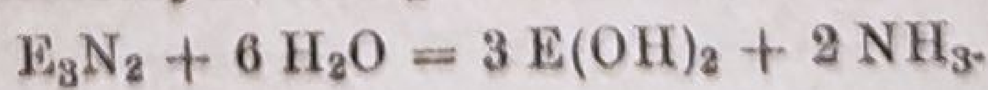


$$2\,H' \text{ (al hidrurii)} + 2\,H^{\cdot} \text{ (al apei)} = 2\,H_2$$

Această reacție poate să fie întrebuințată ca metodă de obținere a hidrogenului la locul de folosință, deoarece în afară de CaH_2 (un kg din această substanță ne dă cca 1 m^3 H_2) nu ne trebue decât apă. Această reacție este atât de exotermică, încât CaH_2, udată cu puțină apă, se autoaprinde în aer. O reacție și mai energică are loc între hidrurile EH_2 și acizii diluați, cât și cu diferiți metaloizi etc. Acțiunea reducătoare a acestor hidruri este atât de mare, încât CO_2, de exemplu, se reduce cu ajutorul lor până la carbon în stare liberă.

Din cauza prea redusei lor stabilități în condiții obișnuite (în prezența umidității, de CO_2 cât și de oxigen), hidrurile metalelor alcalino-pământoase nu au pătruns încă îndeajuns în practica de uzină. Totuși puterea lor reducătoare extrem de mare ar putea găsi întrebuințări multilaterale. In laboratoare, hidrura de calciu se întrebuințează cu succes pentru determinarea cantitativă a apei din lichidele organice, din cristalele hidratate, etc. (Elizur, 1940).

31. *Azoturile* metalelor alcalino-pământoase E_3N_2 pot fi obținute prin încălzirea puternică a metalelor în atmosferă de azot. Ușurința cu care decurge reacția se mărește simțitor în direcția Ca — Sr — Ba ; reacția aceasta începe la 410°, respectiv 380° și 260°. In apă aceste azoturi se descompun energic conform ecuației :



$$E_3N_2 + 6\,H_2O = 3\,E(OH)_2 + 2\,NH_3.$$

32. Pentru metalele alcalino-pământoase, în afara azoturilor normale, se mai cunosc și *pernitrurile* de coloare roșie-brună E_3N_4. Acestea pot fi obținute prin încălzirea puternică a amidelor respective $E(NH_2)_2$ sub vacuum. Cu acizii diluați, pernitrurile reacționează, degajând în afară de 2 molecule de amoniac și 1 moleculă de azot.

Amidele $E(NH_2)_2$ sunt aproape insolubile în amoniacul lichid (ceva mai bine se disolvă $Ba(NH_2)_2$). Dacă încălzirea se face într'un vas închis, atunci se obțin *imidele* metalelor alcalino-pământoase ENH. Ele pot fi obținute împreună cu hidrurile EH_2 și prin metoda încălzirii azoturilor respective în atmosferă de hidrogen.

33. *Carbura* de calciu cât și analogii săi, care se obțin prin încălzirea puternică a unui amestec de metal sau a oxizilor acestuia cu carbon, corespund formulei EC_2 și se descompun în apă, degajând acetilenă. Se cunosc *siliciuri* ale metalelor alcalino-pământoase, analoage carburilor, ca de exemplu : CaSi și Ca_3Si_2 și *boruri* de calciu și bariu EB_6.

Carbonații metalelor alcalino-pământoase greu solubile precipită de obicei în soluții și se obțin sub formă de cristale fără apă de cristalizare. Prin încălzirea puternică a carbonaților, aceștia degajă CO_2 și trec în oxizii respectivi. In cazul $CaCO_3$, reacția începe imediat peste 500°, în timp ce pentru descompunerea carbonaților de Sr și mai ales de Ba este necesară o temperatură cu mult mai ridicată. Astfel $BaCO_3$ se descompune abia peste 900°.

Intrebuințarea practică a diferitelor varietăți ale carbonatului de calciu este foarte multiplă. Astfel *piatra de var* servește pentru obținerea unora dintre cele mai importante materiale de construcții — *varul* și *cimentul*. *Calcarul* se întrebuințează în calitate de vopsele minerale și ca fond al diferitelor amestecuri pentru lustruire, șlefuire, etc. *Marmora* este un material excelent pentru sculptură, pentru confecționarea de tablouri ale instalațiilor electrice, etc.

34. *Creta naturală* (calcarul), mărunt pisată, se introduce adesea în compoziția diferitelor chituri. Astfel, chitul pentru geamuri se prepară amestecând bine 4 părți cretă naturală cu o parte uleiu de in (în greutate). Pentru fabricarea prafului de dinți se folosește metoda de „precipitare" artificială a cretei. Intrebuințarea produsului natural nu este admisibilă în cazul de față, deoarece acesta conține resturi dure de cochilii (fig. 104), care atacă emailul dinților și provoacă stricarea lor. Carbonatul de stronțiu se întrebuințează mai ales la fabricarea SrO, iar carbonatul de bariu este folosit în industria sticlei și ceramicei, cât și în lupta contra dăunătorilor agriculturii.

Producția anuală mondială a *varului* din piatră de var se ridică la zeci de milioane de tone. Produsul obținut se întrebuințează pe o scară întinsă într'o serie de ramuri ale industriilor : metalurgice, de hârtie, chimică, de sticlă, etc. Cantități importante de var se întrebuințează de asemenea în agricultură. Cea mai importantă întrebuințare, care datează încă din antichitate, o are varul în domeniul construcțiilor, unde este folosit (sub denumirea de mortar în var stins) ca liant pentru fixarea și zidirea pietrelor sau cărămizilor, etc. De obicei se pregătește în acest scop un amestec de var cu nisip (o parte var la 3 — 4 părți de nisip) cu o cantitate de apă suficientă pentru obținerea unui terci. După evaporarea apei dintr'un astfel de amestec, acesta începe să se solidifice treptat ca urmare a cristalizării $CaCO_3$ (cu ajutorul bioxidului de carbon din aer), conform reacției :



$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Concomitent iau naștere și silicații de calciu (cu ajutorul SiO_2 din nisip). Din cauza eliminării apei în timpul solidificării mortarului de var, în clădirile pentru

care s'a folosit la construcție acest material, persistă încă multă vreme umiditatea.

35. Disociația termică pentru $CaCO_3$ se produce cu o absorbție destul de importantă de căldură:



$$CaCO_3 + 43\ kcal \rightleftarrows CaO + CO_2$$

In tabela de mai jos se poate vedea relația dintre starea de echilibru a acestei reacții și temperatură.

Temperatura (°C)	550	600	650	700	750	800	850	897
Presiunea CO_2 (mm)	0,4	1,8	6,9	22,2	63	167	372	760

Arderea tehnică a varului se produce în majoritatea cazurilor în așa numitele gropi de var (fig. 322). Un produs secundar important al acestei industrii este bioxidul de carbon.

Un alt produs important pentru construcții este *cimentul*, material care prezintă multe avantaje față de var. In afară de faptul că întrebuințarea lui îndepărtează marele neajuns al umidității persistente în clădiri, cimentul se caracterizează prin aceea că întărirea lui nu se produce numai în aer, dar și sub apă; apoi, această priză se produce cu mult mai repede decât în cazul mortarului de var. Producția anuală mondială a cimentului se ridică la cca 100 milioane tone. In planul anului 1950, producția de ciment programată în U.R.S.S., s'a ridicat la 10,5 milioane tone.

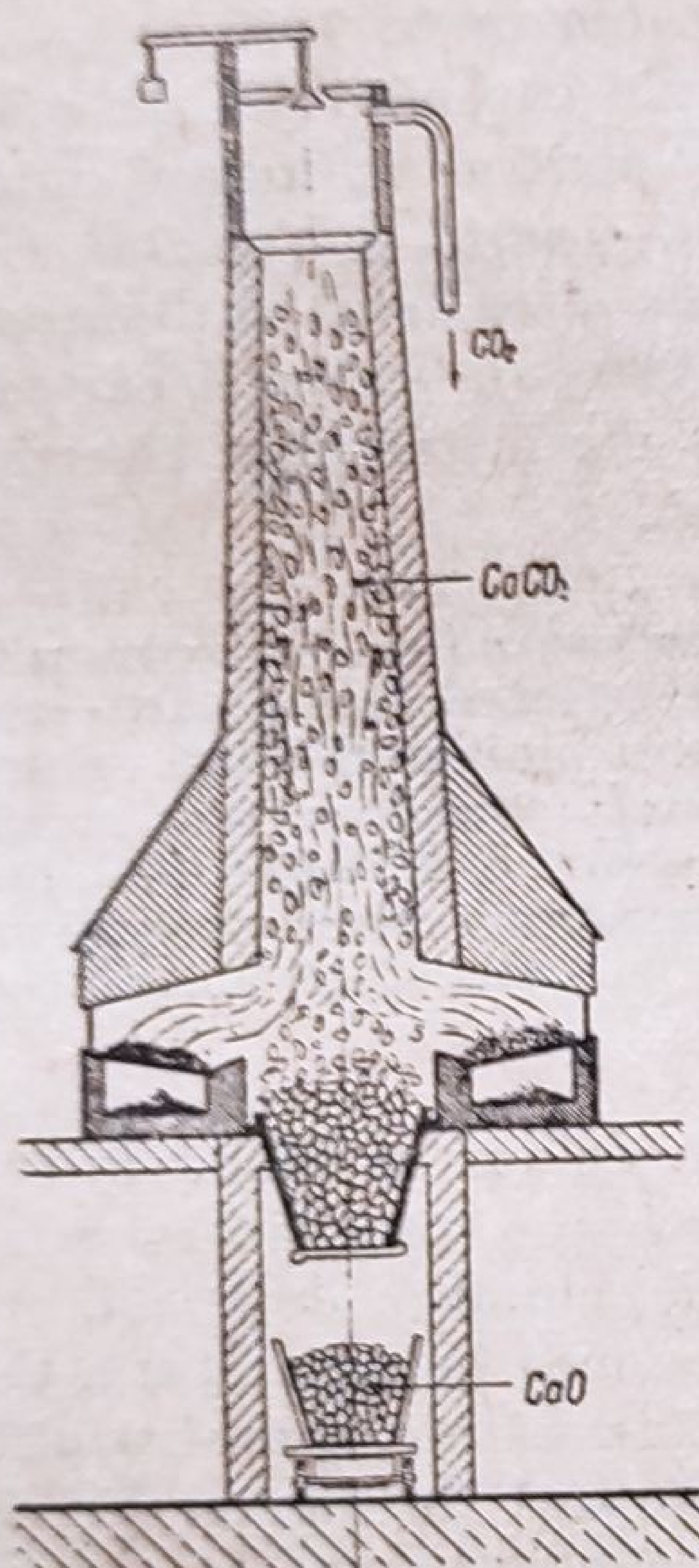


Fig. 322. — Schema unei gropi de var pentru arderea pietrei de var.

Cimentul se obține pe cale artificială și se prezintă sub forma unei pulberi de culoare verde-cenușie, fiind format mai ales dintr'un amestec de diferiți silicați și aluminați de calciu, mai ales Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4 și $Ca_3(AlO_3)_3$. Amestecat cu apă, se obține o masă care se întărește. Această trecere dintr'o stare de emulsie în cea solidă este denumită „ priză " și se produce de obicei în decursul a numai câteva ore. Din punct de vedere chimic, procesul întăririi cimentului este condiționat mai ales de hidratarea componenților săi.

36. La fabricarea cimentului în proporțiile actuale, un amestec de var bine măcinat și de argilă bogată în SiO_2 este arsă până la începerea prăjirii (1400—1600°) în cuptoare rotative speciale (fig. 323). Aceste cuptoare sunt formate din tuburi de oțel, puțin înclinate și căptușite cu cărămidă refractară, având diametrul de 2—3 m și o lungime de câteva zeci de metri. Intregul cuptor este sprijinit pe o axă și capătă o mișcare înceată de rotație cu ajutorul unui motor și prin intermediul unui angrenaj de roți dințate. Prin partea superioară a cuptorului se introduce în mod continuu amestecul inițial, care trecând treptat în părțile inferioare ale cuptorului, se încălzește din ce în ce mai mult, datorită căldurii produse de gazele arzânde sau de praful de cărbune din cuptor. Produsul astfel ars (klinker) se macină foarte fin după răcire. Amestecul artificial de var și argilă este adesea înlocuit de un produs natural de compoziție similară.

37. Compoziţia chimică a cimenturilor este exprimată de obicei în procente de greutate a oxizilor ce intră în compoziţia lor (mai ales CaO, SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3). Primul dintre aceştia joacă în ciment rolul bazei, iar ceilalţi reprezintă acizii. Raportul de greutate $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ se numeşte *hidromodulul* cimentului şi caracterizează foarte bine calitatea tehnică a acestuia. Valoarea numerică a hidromodulului diferitelor calităţi de ciment obişnuit (aşa numitul ciment *Portland*), oscilează în jurul cifrei 2. In tabela de mai jos sunt trecute rezultatele unor analize aproximative tipice (procente în greutate):

Compoziţia aproximativă a cimentului Portland

Pierderi prin ardere	2	SiO_2	2,2
Reziduu insolubil în HCl concentrat	0,5	Al_2O_3	6
CaO	63	Fe_2O_3	3
MgO	1,5	$Na_2O + K_2O$	0,5
		SO_3	1,5

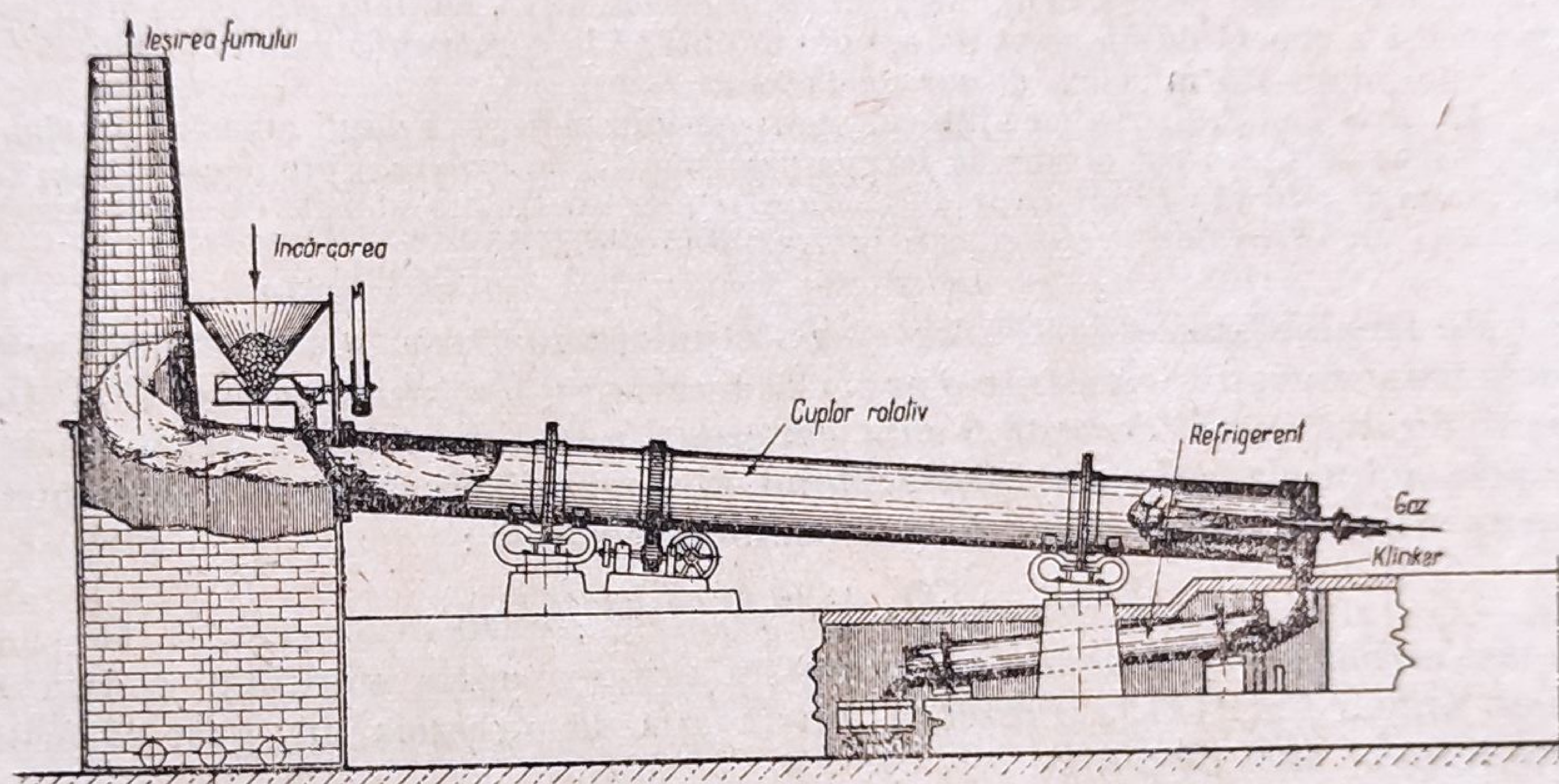
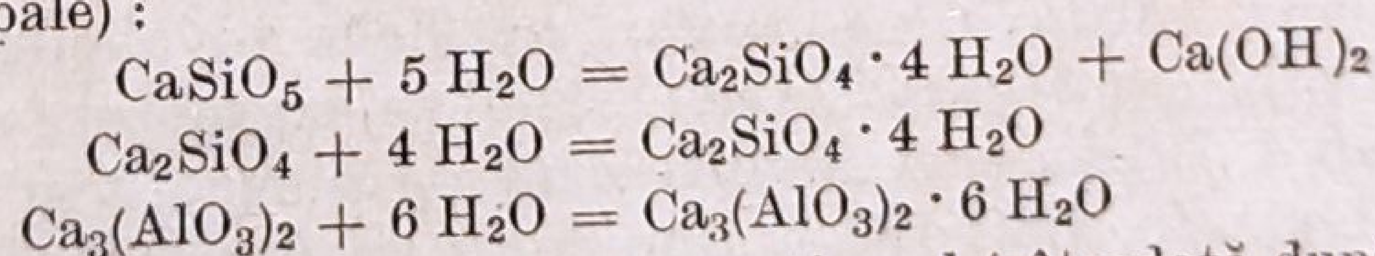


Fig. 323. — Schema instalaţiei pentru fabricarea cimentului.

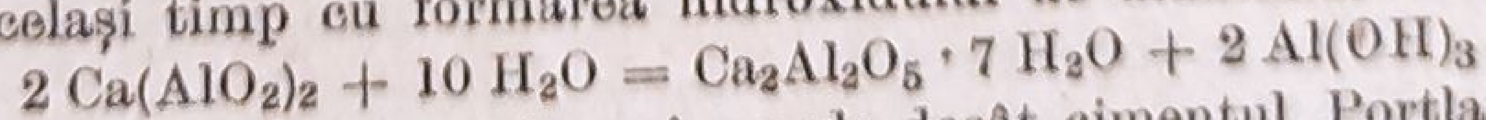
Reacţiile chimice care se produc în timpul întăririi cimentului sunt următoarele (cele mai principale):



$$CaSiO_5 + 5\,H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4\,H_2O + Ca(OH)_2$$
$$Ca_2SiO_4 + 4\,H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4\,H_2O$$
$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6\,H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$$

După o primă priză, cimentul se întăreşte cu timpul (câteodată după o durată mai lungă) din ce în ce mai bine. Cauza acestui fenomen trebue căutată probabil în difuzarea treptată a procesului de hidratare, care cuprinde masa cimentului dela exterior spre interior.

38. In afară de cimentul Portland, o întrebuinţare din ce în ce mai largă o capătă cimentul *cu modul argilos*, a cărui compoziţie aproximativă este următoarea: 40% CaO, 40% Al_2O_3, 10—15% Fe_2O_3 şi 5—10% SiO_2. Compusul chimic principal care stă la baza acestui ciment este alcătuit din diferiţi aluminaţi de calciu, mai ales $Ca(AlO_2)_2$. Procesul de priză în acest caz este condiţionat mai ales de hidratarea metaaluminatului care se produce în acelaşi timp cu formarea hidroxidului de aluminiu, conform ecuaţiei:



$$2\,Ca(AlO_2)_2 + 10\,H_2O = Ca_2Al_2O_5 \cdot 7\,H_2O + 2\,Al(OH)_3$$

Acest ciment se întăreşte cu mult mai repede decât cimentul Portland şi rezistă cu mult mai bine la acţiunea apei de mare.

39. La întrebuinţarea cimentului ca material liant în domeniul construcţiilor, acesta se amestecă de obicei cu nisip (câteva părţi pentru o parte de ciment). De multe ori se adaogă şi var. In afară de aceste ingrediente care au ca scop principal ieftenirea costului construcţiei, se întrebuinţează uneori adaosuri care au un scop determinat. Astfel, prin introducerea în ciment a unor substanţe care conţin bioxid de siliciu, se obţine o stabilitate şi o rezistenţă mai mare faţă de acţiunea apei marine, iar introducerea clorurii de calciu accelerează priza şi întărirea cimentului (datorită formării oxiclorurilor de calciu), etc. Pentru a obţine impermeabilizarea suprafeţelor cimentate, acestea sunt acoperite cu o soluţie de $Mg[SiF_6]$ sau $Zn[SiF_6]$; prin acţiunea acestor substanţe asupra CaO se formează CaF_2 în stare coloidală cât şi acidul silicic, care astupă complet porii masei de ciment, pe cale de întărire.

40. In afară de întrebuinţarea pe care o are ca liant pentru cărămizi şi pietre, cimentul se foloseşte din ce în ce mai mult la pregătirea unui material de construcţie de sine stătător, *betonul*. Acesta se compune dintr'un amestec de ciment, nisip şi pietriş, de provenienţă naturală sau artificială. Masa de beton bine amestecată, se pune în forme, unde se întăreşte. De multe ori se dispun în prealabil în aceste forme vergele de fier, care au aproape acelaşi coeficient de dilatare ca şi betonul şi de care acest material se prinde foarte uşor. In acest caz armătura aceasta poartă denumirea de *beton armat*. Ca să ne dăm seama de întrebuinţarea imensă a cimentului în acest scop, vom aminti că la construirea canalului Moscova—Volga s'au folosit 2,5 milioane de m^3 de beton.

41. Prin comprimarea cu ajutorul unor presiuni ridicate a unui amestec de ciment şi asbest (cca 20%), se pot obţine, în forme, plăci subţiri de izolare. Spre deosebire de fier, acest material este rău conducător de căldură şi nici nu trebue vopsit. Cu toate acestea prezintă şi un desavantaj care constă în fragilitatea lui.

Pe lângă sărurile de Ca, Sr şi Ba studiate mai sus, o importanţă mare pentru chimia acestor elemente o prezintă şi *carbonaţii acizi* ai acestora $E(HCO_3)_2$ care se disolvă destul de uşor şi sunt cunoscuţi numai în soluţie. Ei iau naştere în apele naturale, prin acţiunea acidului carbonic disolvat asupra particulelor în suspensie ale carbonaţilor neutri conform ecuaţiei :



$$ECO_3 + CO_2 + H_2O = E(HCO_3)_2$$

Dintre carbonaţii metalelor alcalino-pământoase, apele naturale conţin de obicei numai $Ca(HCO_3)_2$. Prezenţa lui în apă dă acesteia un gust răcoritor (care lipseşte apei distilate).

Reacţia de mai sus a formării bicarbonaţilor este reversibilă, iar prin încălzirea soluţiei echilibrul acestei reacţii se deplasează complet spre stânga. De aceea, prin fierberea apei care conţine $Ca(HCO_3)_2$ se depune pe fundul vasului carbonatul de calciu care este aproape insolubil.

Conţinutul, în apa naturală, a sărurilor metalelor bivalente, este exprimat de cele mai dese ori prin „ *duritatea* " apei. Astfel se deosebeşte o duritate *temporară* şi una *constantă*. Prima este condiţionată de prezenţa în apă a bicarbonaţilor metalelor bivalente, $Ca(HCO_3)_2$ împreună cu o cantitate mai mică de $Mg(HCO_3)_2$ şi câteodată şi de $Fe(HCO_3)_2$. Această duritate este denumită temporară, deoarece ea poate fi îndepărtată prin simpla fierbere a apei. Atunci bicarbonaţii se descompun şi produsele insolubile ale acestei descompuneri (carbonaţii de Ca şi Mg, hidroxidul de Fe) precipită pe pereţii vasului sub formă de piatră. După culoarea acesteia ne putem da seama de conţinutul aproximativ în $Fe(HCO_3)_2$ în apa întrebuinţată : dacă acesta nu se găseşte deloc, piatra are o culoare albă, iar în cazul unui conţinut mai bogat în acest bicarbonat, piatra are o culoare roşie-brună.

Duritatea constantă a apei este condiţionată de prezenţa unor săruri care nu precipită prin fierbere. Cele mai obişnuite dintre aceste săruri sunt

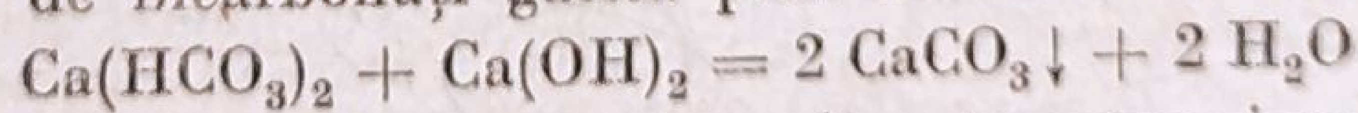
sulfații și clorurile de Ca și Mg. Dintre acestea o importanță tehnică deosebită o are sulfatul de calciu, destul de greu solubil, care prin evaporarea unor cantități mari de apă într'un același vas (de exemplu într'un cazan de aburi) sedimentează sub forma unui strat foarte compact de piatră.

Astfel, după o activitate îndelungată a cazanului de aburi pe bază de apă dură, pe tuburile acestuia se depun cantități importante de piatră. Deoarece aceasta nu conduce căldura, în primul rând randamentul cazanului devine mic: chiar un strat de piatră de grosime de 1/2 cm ridică consumul de combustibil cu aproximativ 50%. Pe de altă parte pereții tuburilor izolați de apă prin stratul de piatră se pot încălzi la temperaturi foarte înalte. Astfel, fierul se oxidează treptat, iar pereții pierd rezistența lor, ceea ce poate să producă explozia cazanului. Cazanele de aburi fiind întrebuințate în majoritatea întreprinderilor industriale și având un rol preponderent, cel puțin până acum, și în transportur, chestiunea durității apei este din punct de vedere practic extrem de importantă.

Cele expuse mai sus nu epuizează seria de inconveniente provocate de apa dură. Astfel, pe lângă faptul că este inutilizabilă pentru alimentarea cazanelor cu aburi, ea nu poate fi întrebuințată într'o serie de industrii care au anumite procese tehnologice (de exemplu industria coloranților). Unele operații, ca spălatul rufelor, care sunt legate de întrebuințarea săpunului, întâmpină greutăți, dacă se folosește o apă dură. Aceasta se explică prin formarea unor precipitate insolubile de săruri ale acizilor grași cu metalele bivalente, ceea ce cauzează pe de o parte murdăriea obiectelor care trebue spălate (în special părul), iar pe de altă parte o pierdere inutilă a unei cantități importante de săpun.

42. Atât duritatea temporară a apei, cât și acea constantă, se măsoară de obicei în *grade de duritate*. In U.R.S.S. se întrebuințează de cele mai deseori grade ce corespund conținutului unei părți de CaO (în greutate) la 100 000 părți de apă (adică 10 mg de CaO la un litru). Conținutul celorlalte metale bivalente se calculează pe baza cantității echivalente de CaO, iar metalele monovalente (Na, K), care nu au niciun efect dăunător, nu se calculează deloc. Duritatea apelor naturale oscilează între limite foarte largi — dela o fracțiune de grad până la câteva zeci de grade — și pentru apele din bazine descoperite, această caracteristică depinde de multe ori de anotimp și chiar de vreme. Apa cea mai „moale" dintre cele naturale este apa de ploaie, care nu conține aproape deloc săruri solubile.

Deoarece epurarea apei de sărurile solubile prin intermediul distilării este o operație destul de costisitoare, în locurile unde apa este dură se recurge la diferite metode chimice pentru „înmuierea" acesteia. Duritatea temporară se îndepărtează de obicei prin adăogarea unei cantități de $Ca(OH)_2$ care corespunde cantității de bicarbonați găsită prin analiză. Astfel, conform reacției:



$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3\downarrow + 2\,H_2O$$

întreaga cantitate de bicarbonat trece în carbonat neutru și precipită. Duritatea constantă a apei se îndepărtează de cele mai dese ori prin adăogarea unei cantități mici de sodă, care determină precipitarea carbonatului de calciu conform reacției:



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

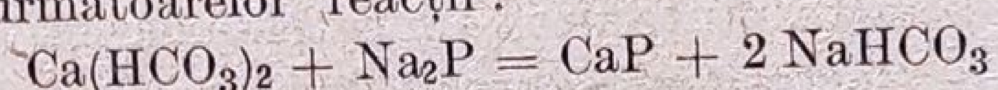
Apa este lăsată după aceea să zacă treptat în rezervoare speciale (decantoare)

și numai după aceea este întrebuințată pentru alimentarea cazanului cu aburi sau în industrii. Atunci când duritatea apei nu este îndepărtată decât parțial (în spălătorii, etc.), se adaogă de obicei cantități mici de sodă, lăsând-o după aceea să se limpezească. Cu această ocazie metalele bivalente precipită complet sub formă de carbonați, astfel încât în soluție rămân numai sărurile de sodiu, ce nu influențează acțiunea săpunului.

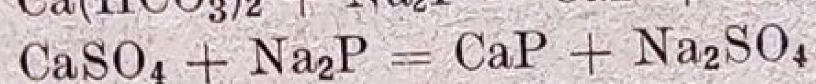
Din cele expuse rezultă că soda poate fi întrebuințată pentru îndepărtarea durității vremelnice și constante a apei, iar hidroxidul de calciu poate f în-trebuințat numai pentru îndepărtarea durității temporare. Totuși, în tehnică se caută a se întrebuința $Ca(OH)_2$ pe o scară mai întinsă decât soda, din cauza diferenței de preț care există între aceste două produse.

43. Pentru a înmuia complet apa, se întrebuințează de multe ori, în locul sodei, Na_3PO_4, care precipită metalele bivalente sub formă de fosfați greu solubili.
În multe cazuri se impune întrebuințarea în același scop a hexametafosfatului de natriu (IX, § 5, 24). Această sare poate fi întrebuințată și pentru îndepărtarea stratului de piatră deja format.

44. Un mijloc foarte interesant de înmuiere a apei este întrebuințarea așa numi-ților *permutiți*. Aceștia sunt niște aluminosilicați artificiali, care provin din acidul bibazic cu compoziția sumară $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O$. In practică, cel mai impotant permutit de sodiu poate fi obținut prin topirea cuarțului cu caolin și sodă. După măcinarea topiturii și tratarea acesteia cu apă, rămâne o masă poroasă de permutit de coloare galbenă deschisă, care din punct de vedere chimic este o sare de sodiu cu un anion complex de alumino-silicat $[H_4Al_2Si_2O_{10}]^{--}$, care pentru prescurtare va fi notat cu litera P. Prin trecerea apei dure printr'un strat destul de gros de permutit de sodiu, ea pierde aproape complet metalele bivalente în urma următoarelor reacții:



$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2P = CaP + 2\,NaHCO_3$$



$$CaSO_4 + Na_2P = CaP + Na_2SO_4$$

Deoarece astfel de reacții sunt reversibile, în urma reacției dintre CaP și o soluție concentrată de NaCl se poate obține din nou permutitul de sodiu:



$$CaP + 2\,NaCl = Na_2P + CaCl_2$$

Datorită acestui fapt permutitul consumat poate fi regenerat și întrebuințat din nou. Astfel, acest proces de înmuiere necesită numai un singur produs și acesta destul de ieftin. NaCl.

45. Formarea bicarbonatului de Ca (și Mg) în apele râurilor datorită absorbției bioxidului de carbon din atmosferă, joacă un rol imens în procesul de *răspândire a sărurilor* pe suprafața pământului. S'a calculat că apele râurilor varsă în fiecare an cca 600 milioane tone calciu sub formă de bicarbonat și carbonat. Această cantitate ar fi cu mult mai mică, dacă nu s'ar forma în același timp cantități importante de bicarbonați ușor solubili.

Bicarbonatul de calciu, care este dus în oceane, nu rămâne sub forma aceasta în apa marină (cu excepția straturilor foarte adânci). Sub acțiunea diferitelor viețuitoare microscopice (a celor care sunt atât de mici încât nu pot fi observate cu ochiul liber), $Ca(HCO_3)_2$ se descompune în CO_2, H_2O și $CaCO_3$, carbonatul neutru fiind folosit de viețuitoare pentru formarea carapacelor și cochiliilor necesare menținerii vieții. Cât de mare este munca depusă de către aceste organisme pentru procurarea cantității necesare de calciu, se poate vedea din faptul că stridia, pentru a-și construi scoica, trebue să înghită o cantitate de apă ce întrece aproximativ de 50 000 ori greutatea ei proprie. Scoicile viețuitoarelor din apele mărilor conțin de obicei, pe lângă $CaCo_3$ și cantități mici de carbonat de magneziu (în medie cca 1%, în unele cazuri până la 13%).

După moartea viețuitoarelor soarta cochiliilor și carapacelor de calciu este diferită. O parte din acestea se disolvă din nou sub acțiunea bioxidului de carbon în soluție în apa de mare, iar cealaltă parte, cu mult mai mare, se depune pe fundul oceanelor, în locurile nu prea adânci. Sedimente uriașe de carapace ce s'au depus în decursul veacurilor, sunt supuse unor procese de descompunere treptată; în aceste procese intră în combinație substanța organică, astfel încât rămâne liberă baza lor minerală, $CaCO_3$. Apa mării care conține CO_2 spală din zăcămintele de carbonați mai ales carbonatul de calciu, ceeace determină

creşterea cantităţilor de $MgCO_3$, astfel încât se formează masive imense de dolomit [$CaMg(CO_3)_2$] sau de magnezită ($MgCO_3$).

In urma mişcărilor şi deplasărilor geologice ale scoarţei pământeşti, unele din aceste zăcăminte sunt aduse la suprafaţă sau infiltrate sub straturile rocelor. In acest din urmă caz, carbonatul de calciu care se găseşte astfel sub presiune ridicată, cristalizează încet şi se transformă treptat în marmoră. Apele din adâncul pământului, saturate în acid carbonic sub presiuni mari, care întâlnesc în drumul lor zăcăminte calcaroase, transformă cantităţi importante de $CaCO_3$ în bicarbonat şi îl transportă mai departe în stare disolvată. Astfel în decursul veacurilor pot lua naştere goluri imense subterane. Ieşind la suprafaţa pământului, apele saturate în bicarbonat pierd o mare parte din CO_2, depunând carbonatul de calciu şi formând astfel, de multe ori, masive frumoase.

Problema principală a istoriei geochimice actuale a calciului o constitue trecerea neîntreruptă a acestui element, în condiţii naturale, din silicaţi în zăcăminte de carbonaţi. In primul stadiu al acestei transformări se produce alterarea rocelor, iar în al doilea trecerea carbonatului în bicarbonat şi transportarea acestuia în apele oceanului. Aceste două procese, care duc la împrăştierea calciului, nu au o legătură directă cu viaţa organică. Dimpotrivă, cu aceasta este legat în modul cel mai strâns ultimul stadiu de trecere — de concentrare a calciului din apele oceanului; în genere putem socoti că toate zăcămintele naturale ale carbonatului de calciu îşi au originea în organismele care au trăit odinioară în apele marine.

§ 4. **Subgrupa zincului**. Din punct de vedere al răspândirii lui în natură, zincul şi analogii săi sunt cu mult mai puţin importanţi decât elementele corespunzătoare ale subgrupei calciului. Conţinutul Zn în scoarţa pământului se cifrează aproximativ la 0,001 %, a cadmiului la $8 \cdot 10^{-6}$ % şi a mercurului la $6 \cdot 10^{-7}$ %.

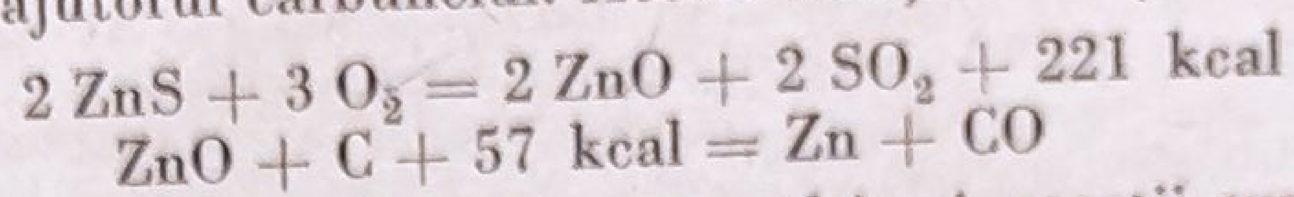
1. Dintre elementele acestei subgrupe, mercurul a fost cunoscut din vremurile cele mai îndepărtate. Sunt indicii că în China s'au întrebuinţat preparate pe bază de mercur, pentru vindecarea leprei, încă cu 3000 de ani înaintea erei noastre. O importanţă deosebită a avut mercurul în timpul alchimiştilor care l-au socotit purtătorul proprietăţilor metalice şi parte componentă obligatorie a tuturor metalelor. Europenii au cunoscut prima dată zincul spre sfârşitul Evului Mediu, în timp ce acest metal a fost cunoscut în China încă cu mult înainte (fig. 324). Cadmiul a fost descoperit de Strohmeyer în anul 1817.

2. Zincul face parte dintre elementele care reprezintă un interes biologic foarte mare, cu toate că rolul lui în procesele vitale ale organismelor nu este încă lămurit. Plantele conţin de obicei Zn în cantităţi de ordinul 10^{-4}%, însă conţinutul acestui metal se ridică simţitor pentru anumite specii. S'a stabilit că mici cantităţi de zinc influenţează puternic creşterea diferitelor mucegaiuri şi ciuperci (în particular drojdia de bere). In cenuşa unor anumite specii de raci se poate găsi până la 12% din acest element. Cantităţi destul de importante de zinc se găsesc şi în veninul şerpilor. Organismul omenesc conţine peste 0,001% zinc, cele mai bogate părţi fiind dinţii (0,002%), sistemul nervos şi organele genitale. Observaţii interesante au fost făcute asupra peştilor: s'a dovedit că la un moment dat zincul trece din ţesuturile corpului masculului în lapţi.

Aceste trei elemente se găsesc în natură mai ales sub forma compuşilor lor sulfuroşi de tipul ES. Dintre acestea fac parte minereurile de zinc şi de mercur de importanţă mare industrială şi anume *blenda* (ZnS) şi *cinabrul* (HgS). Analogul lor, *sulfura de cadmiu* (CdS) nu se întâlneşte în stare pură decât foarte rar. Dimpotrivă, în cantităţi mici o putem întâlni aproape întodeauna amestecată cu minereuri de zinc. In afară de ZnS mai există un alt mineral de zinc foarte important şi anume *galmei*, *zincită* ($ZnCO_3$). In zăcămintele naturale minereurile de zinc se pot întâlni deseori împreună cu cele de plumb şi argilă. Majoritatea acestor minereuri conţin şi cadmiu. Zăcăminte ale unor astfel de minereuri *polimetalice* (care conţin mai multe metale) se pot întâlni în U.R.S.S.,

Zăcămintele cele mai importante de sulfură de mercur, din punct de vedere industrial, care se găsesc în U. R. S. S., sunt situate în Donbas.

Procesul de obținere a Zn (și Cd) metalic din minereuri se compune din două etape. La început sulfura, arzând în aer, se transformă în oxid, acesta fiind apoi redus cu ajutorul cărbunelui. Aceste reacții decurg conform ecuațiilor :



$$2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2 + 221\ \text{kcal}$$
$$ZnO + C + 57\ \text{kcal} = Zn + CO$$

Vaporii de metal care se obțin în urma ultimei reacții sunt antrenați de curentul de CO și se condensează în condensatoare. Totuși o parte din ei sunt



Fig 324. — Obținerea zincului în China antică.

antrenați mai departe, depunându-se după aceea sub forma unui praf foarte fin. Acest praf se găsește în comerț sub denumirea cunoscută de *praf de zinc*, o parte din el fiind supus unei prelucrări suplimentare. Praful de zinc conține întotdeauna cantități importante de ZnO, iar câteodată și alte impurități.

3. Schița unui cuptor care se folosește pentru topirea zincului din minereu este arătată în fig. 325. Un amestec de minereu prăjit și cărbune fărâmițat se încarcă în retortele de șamot *A*, care se încălzesc până la aproximativ 1200°, temperatură obținută în urma arderii gazului de gazogen în atmosfera înconjurătoare. Metalul lichid se adună în condensatoare care comunică cu retortele (a căror temperatură se menține în jurul a 450°), iar praful de zinc se strânge în rezervoare de tablă *B* care sunt răcite pe dinafară cu aer. Pe lângă metoda de reducere a oxidului de zinc cu ajutorul cărbunelui descrisă aci, se mai întrebuințează și electroliza pentru a se obține metalul din oxidul respectiv. În acest caz, ZnO care se obține prin arderea minereului, se disolvă în acid sulfuric. Soluția de sulfat de zinc astfel obținută ne servește drept electrolit, din care este precipitat după aceea praful de zinc.

4. Din cauza volatilității pronunțate a cadmiului în comparație cu aceea a zincului (fig. 326), acest metal este adunat în cea mai mare parte în praful de zinc. Pentru separarea lui se întrebuințează fie metoda distilării fracționate, fie se disolvă praful de zinc în H_2SO_4, iar soluția astfel obținută este supusă acțiunii zincului metalic. Astfel conform reacției $Cd^{\cdot\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + Cd$ se obține cadmiul sub forma unei mase buretoase, care este după aceea definitiv purificată, fie prin electroliză, fie prin distilarea metalului. Curățirea zincului de impuritățile de Pb și Fe care se găsesc de obicei în metalul brut, se face prin retopirea metalului la temperaturi cât se poate de joase sau prin distilare.

Din cauza instabilității HgO la temperaturi înalte, obținerea mercurului metalic se simplifică mult, reducându-se de fapt numai la o singură reacție conform ecuației:



$$HgS + O_2 = Hg + SO_2 + 60 \text{ kcal}$$

Vaporii de mercur metalic care se degajă sunt adunați în rezervoare speciale, unde sunt lichefiați. Purificarea produsului brut se efectuează printr'o redist lare.

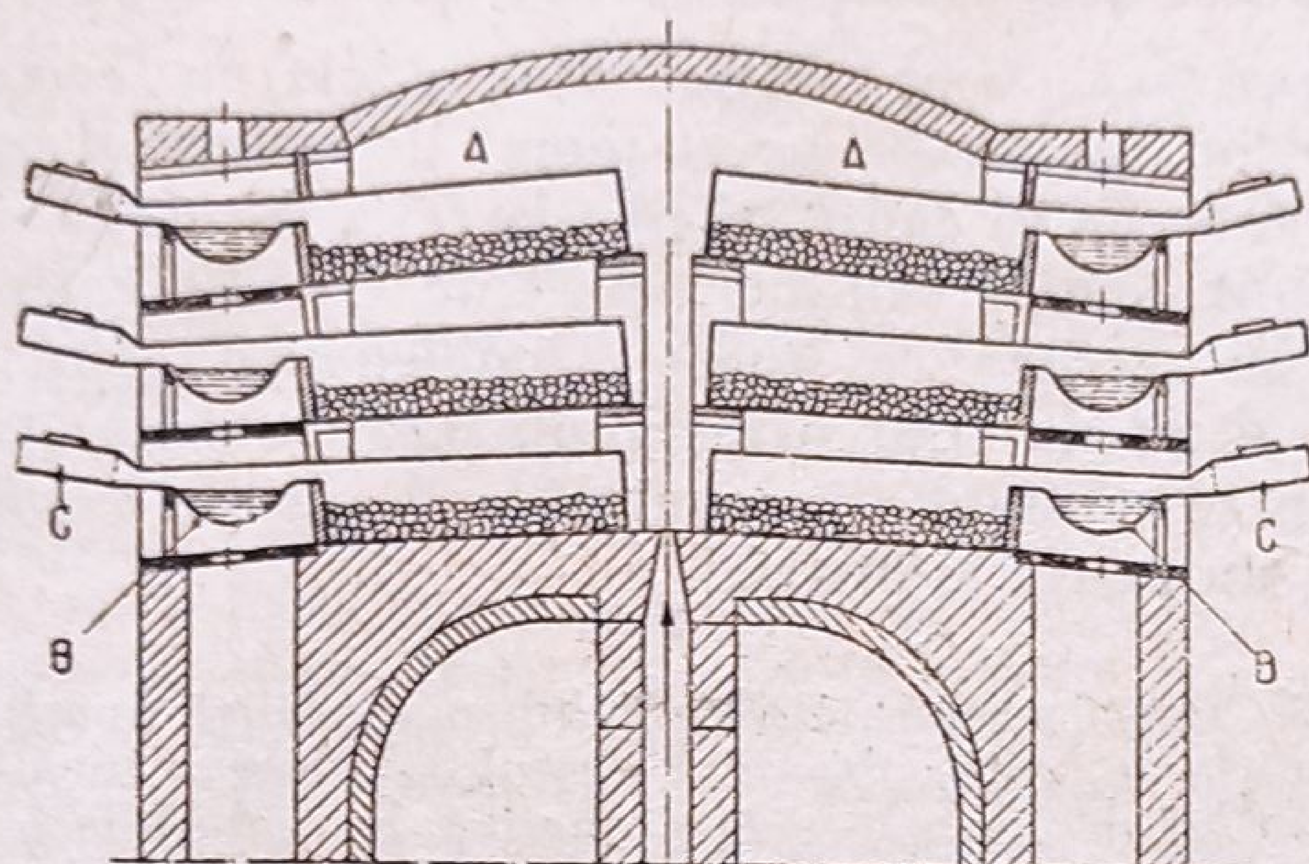


Fig. 325. — Schema cuptorului în care se topește Zn.

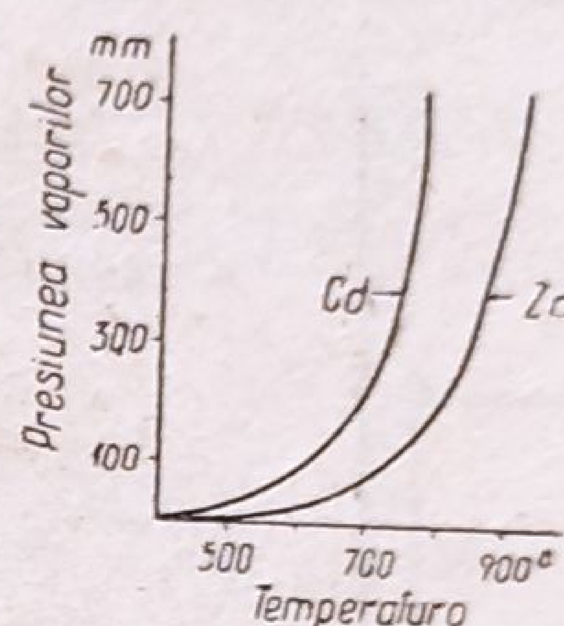


Fig. 326. — Tensiunea vaporilor de cadmiu și de zinc.

5. De multe ori, în locul metodei de ardere oxidantă a sulfurii de mercur, se mai recurge și la o altă metodă și anume la acțiunea dintre HgS și Fe metalic sau CaO conform reacțiilor:



$$HgS + Fe = Hg + FeS + 12 \text{ kcal}$$



$$4\,HgS + 4\,CaO = 4\,Hg + 3\,CaS + CaSO_4 + 30 \text{ kcal.}$$

6. Pentru purificarea mercurului prin mijloace de laborator, ne folosim de obicei de o aparatură simplă, arătată în fig. 327. Mercurul impur se toarnă în pâlnia *A* prevăzută cu un filtru de hârtie, în fundul căruia a fost făcută o deschizătură cu ajutorul unui ac cu gămălie. Prin această deschizătură mercurul cade în picături foarte mici într'un tub lung *B*, plin cu acid azotic diluat, care conține cca 5% azotat de mercur. Dacă mercurul reușește să se purifice de praf, etc., prin filtrul de hârtie, trecând apoi prin soluție, are loc reacția, de exemplu:



$$Cu + Hg_2(NO_3)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2\,Hg$$

și astfel mercurul se purifică de toate celelalte metale care stau la stânga lui în seria tensiunilor. Mercurul astfel purificat se adună în balonul *C*. In laborator este suficient să se repete de câteva ori purificarea mercurului prin metoda descrisă. In cazul când este necesară o purificare mai perfectă, precum și separarea din mercur a impurităților de Ag și Au, aceasta se realizează printr'o distilare repetată a mercurului sub vacuum.

In stare liberă, toate aceste trei elemente ale subgrupei zincului se prezintă sub formă de metale de culoare alb-argintie. In aer umed, ele se acoperă treptat cu o pojghiță de oxid, pierzând astfel luciul lor. Toate aceste trei metale și mai ales mercurul se topesc ușor, sunt relativ volatile, sublimând sub formă de molecule monoatomice. In tabela ce urmează sunt redate câteva constante fizice ale lor pentru o mai ușoară comparație:

Proprietate	Zn	Cd	Hg
Greutatea specifică	7,1	8,6	13,55
Temperatura de topire (°C)	419	321	—39
Temperatura de fierbere (°C)	907	767	357
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	16	13	1

Aceste trei elemente formează uşor aliaje atât unele cu celelalte, cât şi cu multe alte metale. Un loc aparte din acest punct de vedere îl ocupă aliajele de mercur care, atunci când conţin cantităţi relativ mici de metal disolvat, sunt lichide sau au aspect de pastă. Astfel de aliaje de mercur se numesc *amalgamuri*. Zincul şi mercurul au de mult o întrebuinţare tehnică largă, în timp ce cadmiul a început abia în ultima vreme să devină un metal industrial.

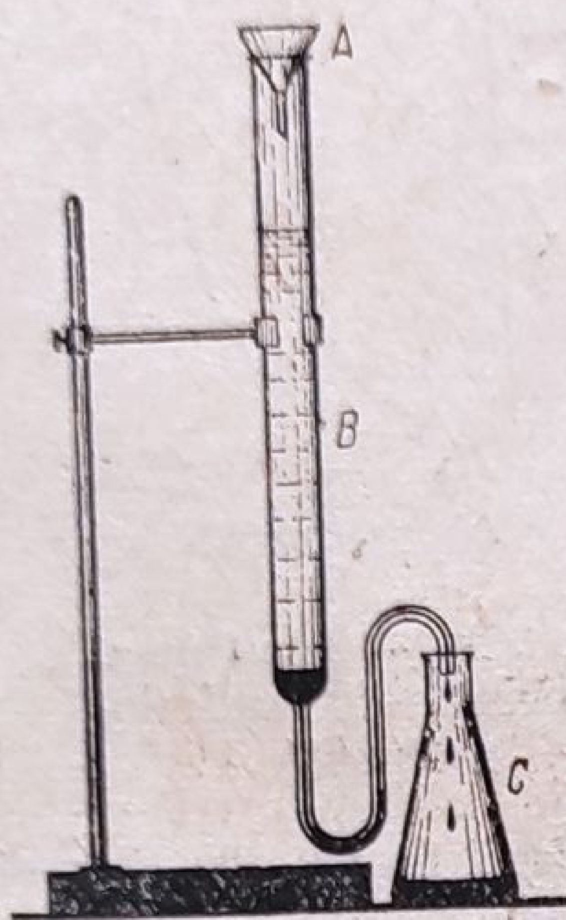


Fig. 327. — Purificarea mercurului.

7. Spre deosebire de cadmiul maleabil şi ductil, zincul este în condiţii obişnuite destul de friabil. Incălzit la 100—150°, el devine maleabil şi ductil; în schimb la o temperatură de peste 200°, el devine atât de friabil, încât în aceste condiţii poate fi fărâmiţat în pulbere. Această schimbare a proprietăţilor se datoreşte probabil trecerii zincului obişnuit la o temperatură de peste 200°, într'o altă stare alotropică. Mercurul este interesant prin faptul următor: căldura sa specifică scade treptat dela punctul lui de topire până la 80° şi numai după aceea începe să crească foarte încet (IV, § 4, 7).

8. O mare parte din întreaga cantitate de zinc metalic se întrebuinţează pentru zincarea fierului (adică acoperirea lui cu un strat subţire de zinc) pentru a-l feri de rugină. Stratul de oxid care se formează la suprafaţa Zn, apără metalul de o oxidare mai departe şi de aceea obiectele din fier zincat, (tabla de acoperiş, găleţi, conducte de apă, etc.), pot fi întrebuinţate un timp destul de îndelungat. Cantităţi importante de zinc se întrebuinţează şi sub formă de aliaje cu alte metale.

Intrebuinţarea principală a cadmiului este legată în prezent de industria acumulatoarelor, în care acest metal se întrebuinţează la fabricarea aşa numitelor acumulatoare bazice. Cadmiul intră de asemenea drept component principal în aliajele cu punct de topire scăzut, se introduce câteodată în compoziţia metalului pentru clişee tipografice, iar împreună cu mercurul (25% Cd) el formează un aliaj care se întrebuinţează în dentistică. Aliajul său cu Cu (1,5%) şi Mg (1%) este un material foarte bun pentru turnarea unor rulmenţi. Aliajul 40% Cd şi 60% Zn se poate întrebuinţa pentru lipirea aluminiului. Deoarece cantităţi mici de Cd adăogate la Cu îi sporesc cu mult rezistenţa sa mecanică, fără să-i micşoreze cu mult conductibilitatea electrică, cadmiul se întrebuinţează şi la fabricarea cablurilor electrice pentru tramvaie, legături telefonice, etc.

Cea mai mare cantitate de mercur este întrebuinţată în industrie: electrotehnică (redresor de curent alternativ, lămpi de cuarţ, etc.). în cea farmaceutică (preparate pentru vindecarea bolilor de piele şi de stomac, etc.), a coloranţilor minerali cât şi a explozivilor. In afară de aceasta, mercurul se poate întrebuinţa în multe ramuri diferite ca: industria auriferă, în fabricarea termometrelor, în laboratoarele fizice şi chimice, etc.

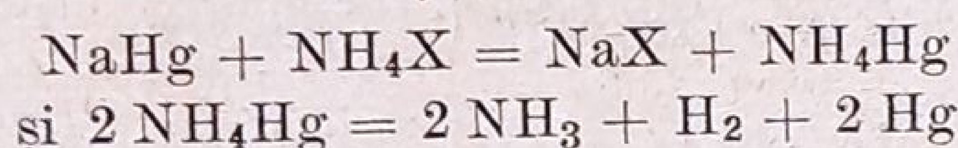
9. Unele metale ca Au, Ag, Sn, etc., formează uşor aliaje cu mercurul, iar altele, ca de exemplu Cu, formează astfel de aliaje numai când sunt bine fărâmiţate sau încălzite. In multe cazuri aceste amalgamuri se obţin convenabil prin electroliză, separând metalul respectiv la catod, format din mercur metalic. In sfârşit, avem o serie de metale ca Mn, Fe, Ni şi altele care practic nu formează amalgamuri.

Din punct de vedere chimic amalgamurile au o importanţă mare. Aşa, de exemplu, pe aderenţa uşoară a mercurului de Au şi Ag, se bazează metoda întrebuinţată pentru extragerea acestor metale din rocele care le conţin. Unele amalgamuri (Ag, Cd, etc.), ce se înmoaie uşor prin încălzire, dar sunt dure la temperatura corpului omenesc (37°), se întrebuinţează în dentistică. O întrebuinţare destul de variată o au amalgamurile şi în electrotehnică, etc.

10. Din punct de vedere al naturii lor chimice, amalgamurile sunt identice cu alte aliaje. Studiul unora dintre ele cu ajutorul analizei fizico-chimice, a arătat prezenţa unei serii întregi de combinaţii ale mercurului cu metalul respectiv. Astfel, de exemplu, în sistemul Hg — K s'au găsit următoarele combinaţii : KHg_9, K_2Hg_9, KHg_3, KHg_2, KHg. In alte cazuri (de exemplu Hg — Zn), formarea unor astfel de combinaţii nu are loc. Combinarea mercurului cu unele metale, mai ales cu cele situate în partea stângă în seria tensiunilor, adică cu cele mai active, se produce cu o degajare importantă de căldură.

11. In ciuda degajării căldurii la formarea amalgamurilor, metalul din ele nu-şi schimbă simţitor proprietăţile sale chimice. Aşa, de exemplu, când amalgamul de sodiu vine în atingere cu apa, din aceasta se degajă hidrogen, iar în soluţie se formează NaOH, adică reacţia decurge la fel ca şi în cazul sodiului metalic. Totuşi, din cauza concentraţiei lui mai mici în cazul de faţă în comparaţie cu metalul pur, această reacţie decurge cu mult mai puţin energic. Pe acest fapt se bazează întrebuinţarea amalgamului de sodiu drept reducător.

12. Reacţia dintre amalgamul de sodiu cu o soluţie concentrată de sare de amoniu oarecare, are ca rezultat înlocuirea lui prin radicalul NH_4. Acesta este cu mult mai stabil în amalgam decât în stare liberă şi nu se descompune în amoniac şi hidrogen decât foarte încet. Acceptând compoziţia amalgamului Na şi NH_4 şi exprimându-l prin formula MHg, procesele de formare şi de descompunere ale amalgamului de amoniu se pot exprima prin următoarele ecuaţii :



$$NaHg + NH_4X = NaX + NH_4Hg$$
$$\text{şi } 2\,NH_4Hg = 2\,NH_3 + H_2 + 2\,Hg$$

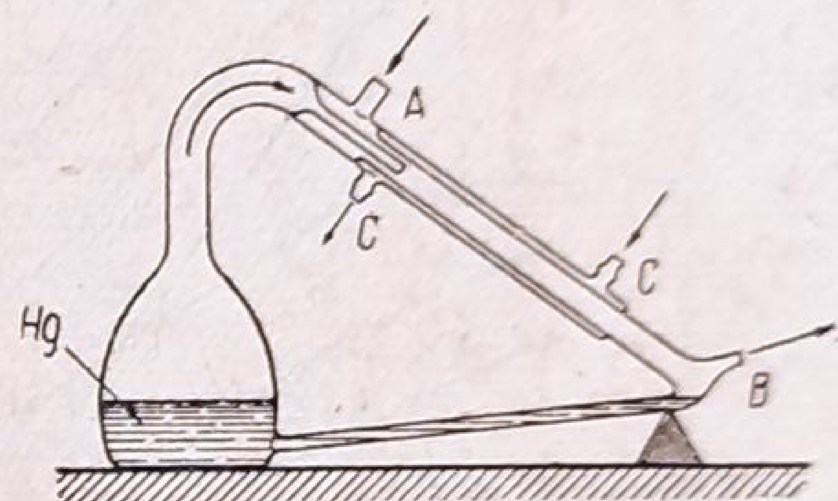


Fig. 328. — Schema pompei lui Langmuir.

13. O întrebuinţare foarte importantă, dar de volum nu prea mare, o are mercurul în procesul de obţinere a unui vid foarte înaintat (II, § 1, 4). In acest scop se întrebuinţează o pompă cu mercur confecţionată din sticlă sau din metal, denumită *pompa lui Langmuir* (1916), a cărei schemă este arătată în fig. 328. Mercurul care se află în partea inferioară a vasului este încălzit până la temperatura de fierbere, astfel încât se obţine un curent continuu de vapori de mercur, care circulă cu o viteză mare printr'un tub îngust şi ajunge în spaţiul răcit din exterior cu apă (*B*). Acest spaţiu este în legătură cu vasul, în care trebue să se producă rarefierea gazului, prin *A*. Atomii de mercur, care se mişcă foarte repede, alungă prin bombardările lor moleculele gazului supus rarefierii spre ieşirea *C*, unde aceste molecule sunt supuse acţiunii unei pompe obişnuite (de prevacuum), cu ajutorul căreia se obţine în sistem o rarefiere prealabilă de 0,1 — 0,01 mm (coloană de mercur). Vaporii de mercur se condensează într'un spaţiu răcit, iar mercurul lichid obţinut este introdus iarăşi în vasul supus încălzirii. Aparatura lucrează astfel neîntrerupt şi în acest mod se poate obţine un vacuum de ordinul aproximativ de a suta milioana parte dintr'un mm (col. de mercur).

14. In ultimul timp s'a întrevăzut posibilitatea întrebuinţării mercurului la alimentarea cazanelor cu aburi, fiind găsit mai eficace. S'a constatat că înlocuirea apei cu mercur duce după sine la o economie simţitoare a combustibilului întrebuinţat. Afară de aceasta, cazanele cu vapori de mercur ocupă, la putere egală, cu mult mai puţin spaţiu decât cele obişnuite cu apă. Acest lucru are în deosebi o mare importanţă pentru vapoarele acţionate cu aburi.

15. O altă posibilitate de întrebuinţare a mercurului se întrevede în tehnica iluminatului. Din punct de vedere al întrebuinţării energiei electrice, lampa de cuarţ cu mercur („soare artificial"), întrebuinţată în medicină, este cu mult superioară lămpilor electrice obişnuite. Razele luminoase pe care le emit acestea din urmă, nu constitue decât 10% din intensitatea curentului, în timp ce cca 70% o formează emisiunea de raze infraroşii,

iar 20% se transformă direct în căldură. In cazul lămpii de mercur situaţia se prezintă astfel: cca 25% din intensitatea curentului revine razelor de lumină vizibile (nuanţe albastru-verzui), iar cea mai mare parte din rest este consumată la excitarea razelor ultraviolete cu o lungime de undă de 3000—4000 Å.

Lumina lămpii de mercur nu este propice unei iluminări satisfăcătoare, întru cât după compoziţia ei spectrală, ea se deosebeşte mult de lumina soarelui. Această diferenţă poate fi totuşi îndepărtată prin întrebuinţarea unor anumite substanţe fluorescente, care sub influenţa razelor ultraviolete, dau o lumină vizibilă, complimentară din punct de vedere al compoziţiei spectrale cu lumina lămpii de mercur. Această substanţă fluorescentă formând un strat pe suprafaţa interioară a lămpii de mercur, poate să fie preparată din wolframat de calciu cu mici adaosuri de compuşi ai samariului (care se caracterizează printr'o fluorescenţă roşie). Astfel se obţine o sursă cu mult mai economică de lumină albă, în comparaţie cu lămpile electrice obişnuite.

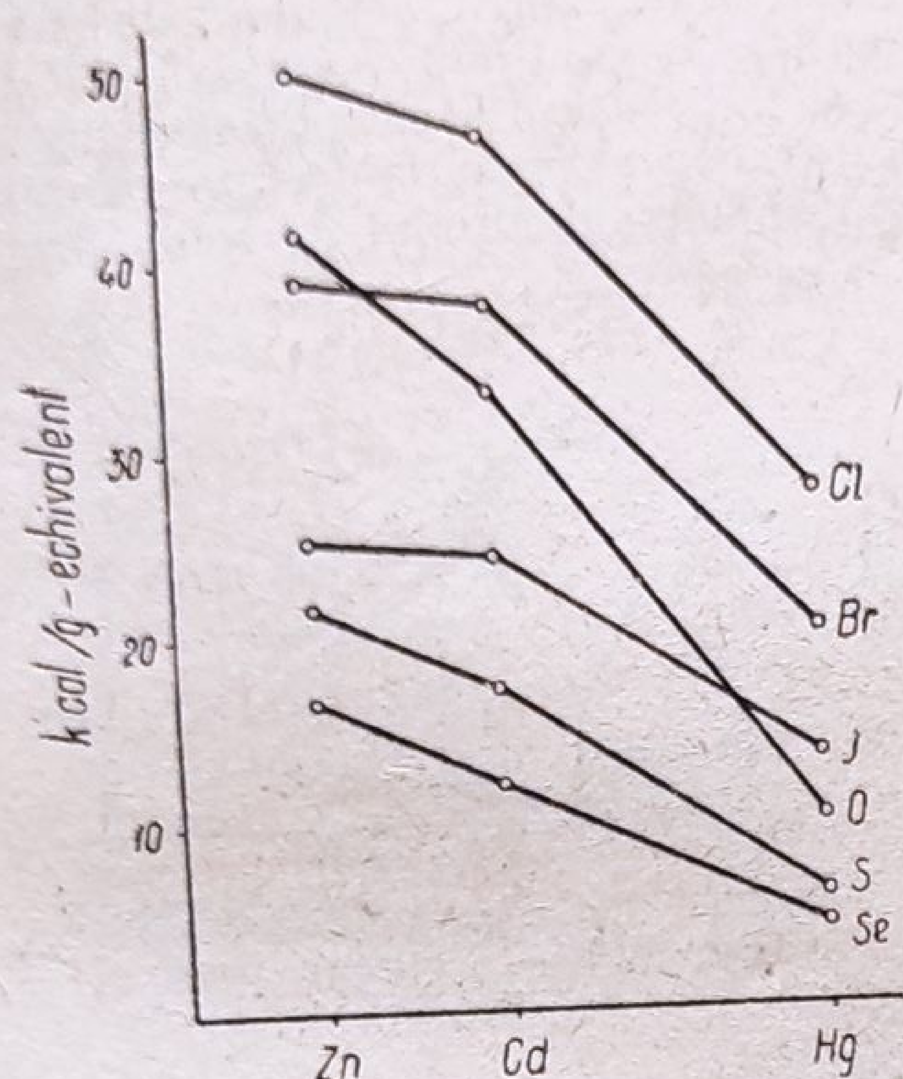


Fig. 329. — Căldurile de formare a compuşilor de Zn, Cd şi Hg.

16. Producţia mondială de zinc a atins în anul 1800 cifra de 1000 tone, iar în anul 1900, 480 000 tone, pentru a se ridica în anul 1940 la 1 600 000 tone.

Deoarece cea mai mare parte din minereurile de zinc întrebuinţate nu au fost supuse unor prelucrări pentru extragerea cadmiului, producţia anuală mondială a acestui metal a fost în decursul anilor foarte mică. In anul 1900 ea s'a ridicat abia la 13 tone, pentru a se urca după aceea brusc, astfel încât în 1939 ea a depăşit cifra de 4000 tone.

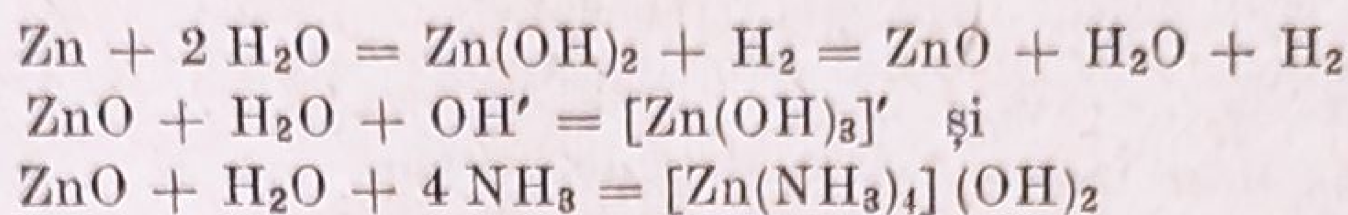
Producţia anuală mondială de mercur s'a menţinut încă între anii 1880 şi 1890, la un nivel de aproximativ 4000 tone. Abia în ultima vreme ea a început să crească puţin astfel încât în 1940 ea atins cifra de 6000 tone.

In contact cu aerul uscat, Zn, Cd şi Hg nu se modifică la temperatura obişnuită. Incălziţi la o temperatură convenabilă, Zn şi Cd ard până la oxizii EO cu o flacără albăstruie (pentru Zn) şi roşie (pentru Cd), în timp ce mercurul nu se oxidează decât foarte încet. Reacţia dintre Zn sau Cd şi sulf este foarte energică, însă la început are nevoie de o cantitate anumită de căldură. Mercurul dimpotrivă intră în combinaţie cu sulful în prealabil bine fărâmiţat (prin amestecarea ambelor elemente în mojar), chiar la rece. Deosebiri analoage au loc şi în ceeace priveşte halogenii, cu care în condiţii obişnuite mercurul reacţionează cu mult mai uşor decât Zn şi Cd. Această activitate chimică sporită a mercurului este condiţionată de starea lui de agregare lichidă, care uşurează cu mult mersul reacţiei. In fond, proprietăţile metalice ale elementelor slăbesc simţitor în direcţia Zn — Cd — Hg. Acest fapt mereiese şi din compararea căldurilor de formare (în cal/gram echivalent al metalului) din fig. 329 a combinaţiilor analoage ale acestor elemente : la trecerea dela Zn spre Hg, ele se micşorează brusc în toate cazurile.

In seria tensiunilor zincul se află la stânga fierului, iar cadmiul ceva mai la dreapta decât acesta, însă la stânga hidrogenului, în timp ce mercurul este aşezat cu mult mai la dreapta decât acesta din urmă. Neţinând seama de faptul că atât Zn cât şi Cd sunt, prin urmare, elemente cu proprietăţi metalice cu mult mai bine pronunţate decât hidrogenul, ele nu elimină practic pe acesta din apă,

deoarece suprafaţa acestor metale se acoperă repede cu un strat protector de oxid. In HCl şi H_2SO_4 diluaţi, zincul se disolvă uşor, Cd în schimb încet, iar mercurul este complet insolubil. In acid azotic dimpotrivă, toate aceste trei elemente se disolvă uşor. Zincul se deosebeşte de analogii lui şi prin faptul că se disolvă în soluţii bazice concentrate.

17. Spre deosebire de aluminiu, zincul se disolvă nu numai în baze puternice, dar şi în amoniac. Procesul chimic al disolvării în ambele cazuri poate fi exprimat prin următoarele ecuaţii :



$$Zn + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + H_2 = ZnO + H_2O + H_2$$
$$ZnO + H_2O + OH' = [Zn(OH)_3]' \quad \text{şi}$$
$$ZnO + H_2O + 4\,NH_3 = [Zn(NH_3)_4]\,(OH)_2$$

In esenţă procedeul constă în faptul că de pe suprafaţa metalului este îndepărtat stratul protector de oxid, din care cauză devine posibilă reacţia metalului cu apa. Solubilitatea zincului în soluţiile concentrate de săruri de amoniu se explică prin hidroliza parţială a acestora din urmă. De aceea în lichid se află întotdeauna o cantitate mică de NH_3 şi de acid liber ce îndepărtează stratul protector.

In reacţiile cu bazele şi cu amoniacul, transpuse în ecuaţiile de mai sus, zincul este în mediul bazic un reducător puternic. Astfel, de exemplu, sărurile acidului azotic sunt reduse de zinc în aceste condiţii până la amoniac.

18. In timp ce zincul obişnuit din comerţ, care conţine urme şi de alte elemente (mai ales de metale mai puţin active şi As), se disolvă uşor în baze şi acizi diluaţi (fig. 330), zincul chimic pur este practic insolubil în acestea. Acest lucru este condiţionat prin faptul că hidrogenul ce se formează în primul moment al reacţiei la suprafaţa zincului pur, îl acoperă cu un strat foarte subţire şi îl izolează astfel de mediul lichid. Dacă însă în zinc sunt diferite impurităţi sau urme de metale mai puţin active, atunci hidrogenul ce se degajă acoperind pe acestea, rămâne astfel neprotejată oparte din suprafaţa ocupată de zincul însuşi (V, § 7, 2).

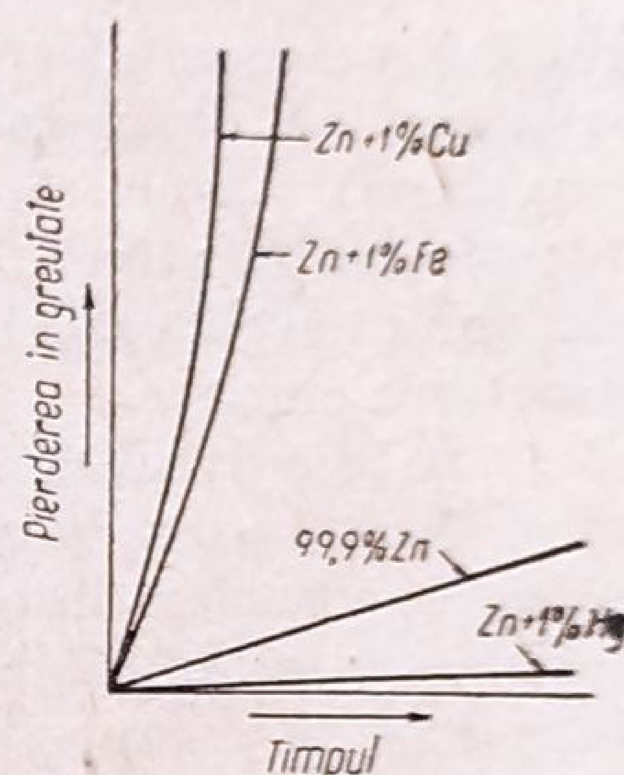


Fig. 330. — Influenţa impurităţilor asupra vitezei de disolvare a zincului în acid sulfuric.

19. Influenţa dăunătoare a impurităţilor asupra stabilităţii zincului faţă de acizi, se poate îndepărta într'o mare măsură prin *amalgamarea* suprafeţii lui. Prin aceasta, suprafaţa devine din nou uniformă. Ca şi metalul chimic pur introdus în acid şi placa de zinc amalgamată, nu se disolvă până când nu vine în contact cu o altă placă dintr'un metal mai puţin activ, care se afă în acelaşi lichid. De aceea elementul galvanic cu electrodul format din zinc amalgamat nu funcţionează decât atunci când între ambii poli există un contact (o sită prin care se face travaliul elementului), restul timpului zincul nu se consumă. Dimpotrivă, un electrod format din zinc tehnic neamalgamat, s'ar consuma, numai prin acţiunea acidului şi în perioada când elementul nu funcţionează.

Zincul şi cadmiul dau naştere numai unei singure serii de combinaţii, în care ei sunt *bivalenţi*. Pentru mercur sunt caracteristici, în afară de aceasta, o serie de compuşi, în care acest metal este în mod formal monovalent. Compuşii de acest tip vor fi analizaţi la sfârşitul acestui paragraf. Spre deosebire de compuşii de Zn şi Cd, care nu sunt atât de otrăvitori ca însuşi mercurul, acesta din urmă cât şi compuşii lui, în afară de unii foarte insolubili, sunt extrem de otrăvitori.

20. In cazul otrăvirilor puternice cu săruri de mercur, activitatea intestinelor se perturbează imediat, ceea ce de multe ori provoacă vărsături, se umflă buzele, gingiile, iar activitatea inimii se reduce treptat (pulsul scade, temperatura corpului scade şi urmează

leşinul). Drept antidot, pentru primul ajutor, se întrebuinţează substanţe vomitive (când lipsesc medicamentele adecuate se gâdilă omuşorul), administrându-se după aceea otrăvitului lapte şi albuş de ou. O otrăvire cronică (în industrii în care se prelucrează mercurul sau compuşii lui), influenţează de obicei îndeosebi mucoasele gurii. Un semn caracteristic al unei astfel de otrăviri este pierderea poftei de mâncare, atacarea gingiilor, abundenţă de salivă şi un miros urît al gurii. După aceea se formează răni pe gingii, dinţii încep să cadă, iar esofagul şi sistemul nervos suferă perturbări. Dacă introducerea otrăvii în organism are loc foarte încet, toate aceste semne de otrăvire pot să nu aibă loc, ceea ce apare însă în acest caz pe primul plan, sunt perturbările sistemului nervos: o sensibilitate excesivă, tremurături uşoare ale unor anumite părţi ale corpului, slăbirea memoriei, etc.

Din cauza presiunii destul de mari a vaporilor de mercur (cca 0,001 mm în condiţii obişnuite), pericolul unei otrăviri cronice este prezent în toate încăperile unde Hg se află în contact permanent cu aerul. Pericolul acesta devine şi mai mare în acele cazuri când prin diferite crăpături şi fisuri trece o serie de picături mici de mercur, ai căror vapori au o presiune mai mare, întru cât în acest caz suprafaţa totală de evaporare este foarte mare. Din această cauză picăturile de mercur ce se varsă incidental într'o încăpere închisă, trebue culese cu mare grijă şi atenţie. Pentru a îndepărta picăturile mici de mercur ce s'au introdus în diferite crăpături, ne folosim de foiţe de staniol de care aderă foarte bine acest metal.

Oxizii de zinc şi analogii lui de tipul EO se pot obţine prin combinarea directă a elementelor cu oxigenul, prin încălzire. Spre deosebire de ZnO, de culoare albă, oxizii analogi ai Cd şi Hg sunt coloraţi în cafeniu (CdO) şi roşu viu (HgO). Atunci când oxidul de mercur este fin pulverizat, culoarea lui se transformă în galben. O astfel de modificare galbenă a HgO se formează întotdeauna în acele cazuri când oxidul de mercur ia naştere în soluţie cu ajutorul reacţiilor chimice.

In apă oxizii de Zn, Cd şi Hg sunt aproape insolubili, în timp ce în acizi ei se disolvă uşor, formând sărurile respective. Oxidul de zinc se întrebuinţează pe o scară întinsă în calitate de material pentru prepararea vopselelor albe rezistente, în industria cosmetică, etc. Oxidul de mercur, de culoare roşie, se introduce în compoziţia vopselii întrebuinţate pentru părţile submersibile ale vaselor şi serveşte de obicei ca materie primă pentru obţinerea multor combinaţii ale mercurului, în timp ce HgO, de culoare galbenă, se întrebuinţează în industria farmaceutică pentru prepararea diferitelor alifii.

21. In direcţia Zn — Cd — Hg, stabilitatea termică a oxizilor EO scade: astfel ZnO şi CdO sublimează, disociindu-se parţial în elemente, abia la temperaturi înalte (1950° respectiv 1813°), iar în cazul HgO disocierea se produce dela 400°. După cum ne arată experienţele cu razele Röntgen, HgO de coloare galbenă, are exact aceeaşi structură cristalină ca şi oxidul roşu, deosebindu-se de acesta numai prin dimensiunile diferitelor granule. Prin încălzirea HgO roşu (nu până la descompunere), acesta se înnegreşte, revenind iarăşi la coloarea roşie prin răcire. Schimbarea colorii în raport cu temperatura are loc şi la ZnO (în acest caz: alb $\rightleftarrows$ galben), cu deosebirea că în acest caz oxidul trebue mai puternic încălzit. Solubilitatea ZnO, CdO şi HgO se poate exprima respectiv prin cifrele de: 3, 5 şi 50 mg/litru de H_2O.

22. Compusul *peroxidic* al zincului $2\,ZnO_2 \cdot H_2O$ se poate obţine prin tratarea mai îndelungată a $Zn(OH)_2$ cu apă oxigenată pură. Această substanţă se prezintă sub formă de praf alb, care degajă uşor oxigenul chiar la cea mai slabă încălzire. Sunt date ce ne indică posibilitatea obţinerii în mod analog a peroxidului de cadmiu, CdO_2. Peroxidul de mercur (HgO_2) se obţine sub formă de pulbere roşie, atunci când se adaogă H_2O_2 şi K_2CO_3 la soluţia alcoolică de $HgCl_2$.

Hidroxizii [E $(OH)_2$] corespunzând oxizilor EO de Zn şi Cd se obţin sub formă de precipitate coloidale albe, prin acţiunea bazelor puternice asupra soluţiilor sărurilor de Zn şi Cd. Hidroxidul de zinc este o combinaţie *amfoteră* tipică

(în care proprietățile bazice domină) și de aceea se disolvă într'un exces de KOH sau NaOH, formând astfel *zincați* (de exemplu K_2ZnO_2). La hidroxidul de Cd sunt manifeste numai proprietățile bazice, în timp ce proprietățile acide îi sunt cu mult slăbite : $Cd(OH)_2$ se disolvă numai într'un exces mare de soluție concentrată și fierbinte, puternic bazică. In acizi, ambii hidroxizi se disolvă ușor, formând sărurile respective.

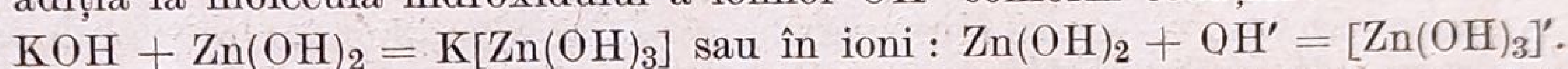
Hidroxidul de mercur, analog celorlalți prin compoziția lui, $[Hg(OH)_2]$ este foarte nestabil, eliberând apa chiar în timpul formării sale. De aceea, în urma acțiunii bazelor puternice asupra sărurilor de mercur, nu se obține $Hg(OH)_2$ ci oxidul de mercur de culoare galbenă. Intr'un exces de bază, acesta este insolubil, iar cu acizi formează ușor săruri.

23. Precipitarea hidroxidului de zinc în procesul neutralizării soluției acide are loc la un pH = 5,2. Disocierea lui după tipul de bază corespunde următoarelor constante :

$$\frac{[ZnOH^{\cdot}][OH']}{[Zn(OH)_2]} = 4 \cdot 10^{-5} \quad \text{și} \quad \frac{[Zn^{\cdot\cdot}][OH']}{[ZnOH]} = 2 \cdot 10^{-9}.$$

Pentru constantele disocierii bazice a hidroxidului de mercur, au fost găsite următoarele valori : $K_1 = 7 \cdot 10^{-12}$ și $K_2 = 2 \cdot 10^{-23}$. Hidroxidul de cadmiu precipită la un pH = 6,7, iar oxidul de mercur la un pH = 7,3.

24. Ca și stanații, aluminații, etc. și zincații, hidrolizează foarte puternic în soluție apoasă și pot exista numai într'un exces de bază. Procesul formării lor ce decurge în aceste condiții, este legat, mai ales, nu de înlocuirea atomilor de hidrogen din $Zn(OH)_2$ cu metal, ci de adiția la molecula hidroxidului a ionilor OH' conform ecuației :



$$KOH + Zn(OH)_2 = K[Zn(OH)_3] \text{ sau în ioni : } Zn(OH)_2 + OH' = [Zn(OH)_3]'.$$

Unii dintre zincații astfel obținuți, ca de exemplu $Na[Zn(OH)_3]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ba_2[Zn(OH)_3]$ au fost obținuți și în stare solidă. Un număr cu mult mai important de zincați poate fi obținut prin topirea oxidului de zinc cu oxizii altor metale. Astfel de zincați obținuți pe cale uscată, sunt practic insolubili în apă.

25. Ca și zincații, *cadmiații* pot fi obținuți numai în urma unei fierberi îndelungate a precipitatului de hidroxid de cadmiu cu o bază foarte concentrată. Astfel au fost obținuți sub formă de cristale incolore $Na_2[Cd(OH)_4]$ și $M_2[Cd(OH)_6]$, în care M = Sr sau Ba.

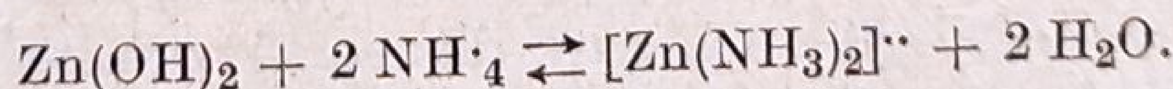
26. Hidroxidul de zinc nu se disolvă numai în bazele puternice, ci și în soluții de amoniac. Tot așa se comportă și hidroxidul de cadmiu. In ambele cazuri, disolvarea este condiționată de formarea ionilor complecși conform ecuației :



$$E^{\cdot\cdot} + x\,NH_3 = [E(NH_3)x]^{\cdot\cdot},$$

în care valoarea lui x depinde de concentrația amoniacului. Drept o valoare oarecare medie se poate accepta probabil $x = 4$. Constantele de nestabilitate a amoniacaților de Zn și Cd, calculate în această supoziție (IX, § 2, 8), sunt egale cu $3 \cdot 10^{-10}$ și $8 \cdot 10^{-8}$. De aici rezultă că primul dintre acești hidroxizi este cu mult mai stabil.

27. Ca și $Mg(OH)_2$ hidroxidul de zinc este solubil și în soluțiile sărurilor de amoniu. Totuși în acest caz disolvarea este condiționată probabil nu atât de formarea moleculelor relativ slab disociate de NH_4OH, cât de deplasarea echilibrului de disociere a ionului (IX, § 1, 26), în urma legării produselor lui de descompunere după ecuația :

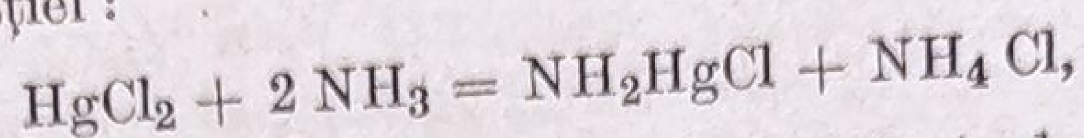


$$Zn(OH)_2 + 2\,NH^{\cdot}_4 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_2]^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O.$$

28. In ceeace privește comportarea combinațiilor lui față de amoniac, mercurul se deosebește radical de zinc și de cadmiu. Produsele complexe pe care le formează ionul de mercur cu amoniacul, analoage ionilor de zinc și cadmiu, nu sunt caracteristice pentru ionul de mercur, ci se formează numai în prezența unui exces de soluție concentrată de sare de amoniu. In aceste condiții au fost obținute $[Hg(NH_3)_4]SO_4$ și $[Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$; una dintre cele mai cunoscute combinații de acest gen este $Hg[NH_3)_2]Cl_2$ (precipitat alb solubil), care se formează ca precipitat alb cristalin prin acțiunea hidratului de amoniu

asupra unei soluţii de $HgCl_2$, ce conţine un exces de soluţie concentrată de clorură de amoniu. Interesant de remarcat este faptul că două molecule de amoniac sunt reţinute de către ionul bivalent de mercur cu mult mai puternic decât de către celelalte două de clor, chiar şi în soluţiile amoniacaţilor complecşi.

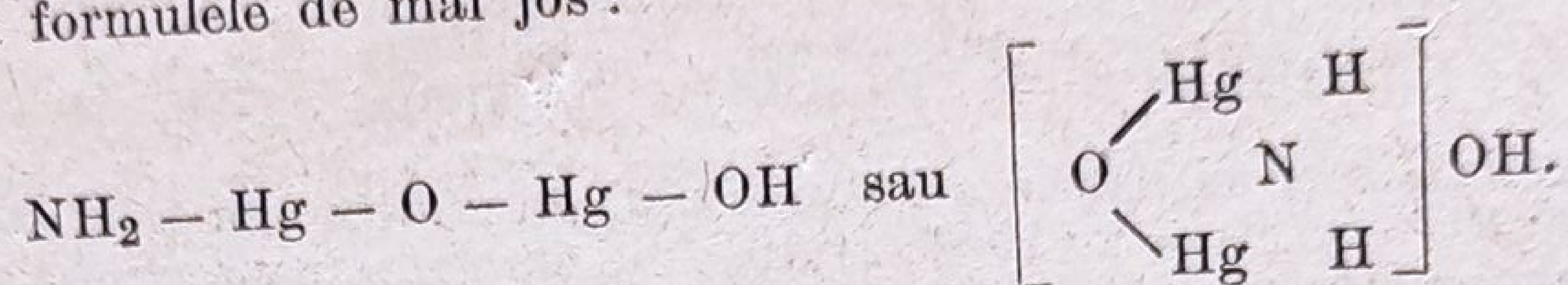
Pentru ionul de mercur bivalent este cu mult mai tipică reacţia de formare a produşilor de înlocuire a hidrogenului prin amoniac. Acesta din urmă intră cu uşurinţă sub acţiunea hidratului de amoniu în diversele reacţii de adiţie cu mercurul. Astfel într'o soluţie de $HgCl_2$, conform ecuaţiei:



$$HgCl_2 + 2\,NH_3 = NH_2HgCl + NH_4\,Cl,$$

se depune un precipitat alb insolubil de *amidă* NH_2HgCl. Ambele „precipitate" se întrebuinţează în medicină.

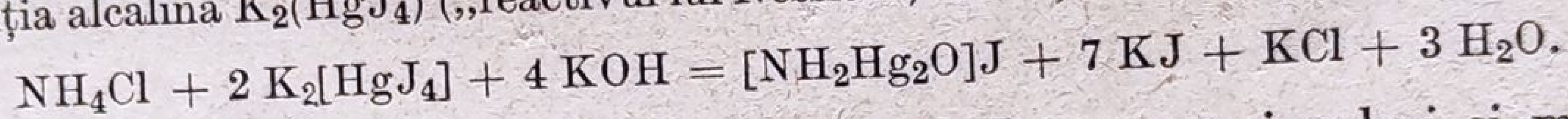
29. Dintre celelalte produse ce se formează în urma reacţiilor dintre derivaţii ionului de mercur bivalent şi amoniac foarte caracteristice pentru mercur, sunt diferitele săruri denumite *bazele lui Millon*, ce corespund formulei empirice $Hg_2O_2NH_3$. Baza liberă poate fi obţinută prin tratarea oxidului galben de mercur cu amoniac şi deshidratarea prudentă a produsului reacţiei în atmosferă de amoniac. Structura acestui produs corespunde probabil uneia din formulele de mai jos:



$$NH_2 - Hg - O - Hg - OH \quad \text{sau} \quad \left[O \begin{matrix} \diagup Hg & H \\ & N \\ \diagdown Hg & H \end{matrix} \right] OH.$$

Potrivit primei formule,baza lui Millon este considerată ca un compus amidic, iar potrivit celei de a doua formule, ca o sare complexă, ce derivă dela hidratul de amoniu prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen din NH_4^+ cu grupa $Hg-O-Hg$. Deocamdată încă nu s'a stabilit care din aceste două formule este cea justă.

Sărurile bazei lui Millon se obţin printre altele prin acţiunea hidratului de amoniu asupra soluţiilor diverselor săruri de $Hg^{\cdot\cdot}$ în acizii ce conţin oxigen. Cea mai cunoscută este sarea de iod, care precipită prin acţiunea amoniacului sau a sărurilor de amoniu cu soluţia alcalină $K_2(HgJ_4)$ („reactivul lui Nessler"). Reacţia are loc după următoarea ecuaţie:



$$NH_4Cl + 2\,K_2[HgJ_4] + 4\,KOH = [NH_2Hg_2O]J + 7\,KJ + KCl + 3\,H_2O.$$

Deoarece însăşi cationii $Zn^{\cdot\cdot}$ $Cd^{\cdot\cdot}$ şi $Hg^{\cdot\cdot}$ sunt incolori şi majoritatea sărurilor lor sunt de asemenea incolore. Nitraţii şi sulfaţii zincului cât şi ai analogilor lui sunt uşor solubili în apă. Solubilitatea fluorurilor creşte simţitor în direcţia Zn — Cd — Hg. Dimpotrivă, solubilitatea celorlalţi compuşi halogenaţi (şi majoritatea celorlalte săruri) scade repede în aceeaşi direcţie. Derivaţii acizilor anorganici slabi (H_2CO_3, H_2S, etc.) sunt de regulă greu solubili în apă.

Unele săruri de $Cd^{\cdot\cdot}$ şi $Hg^{\cdot\cdot}$ (în parte şi de $Zn^{\cdot\cdot}$) au în soluţie un grad de disociere cu mult mai mic decât acela ce corespunde în mod normal tipului de combinaţie MX_2. Aceasta se referă în particular şi la sărurile halogenate de Cd şi Hg (cu excepţia fluorurilor) când constanta de disociere scade repede în direcţia Cl′ — Br′ şi J′. Deosebit de puţin disociază cianura de mercur $Hg(CN)_2$, prin a cărei soluţie nu trece aproape de loc curentul electric. Spre deosebire de halogenuri, nitraţii şi sulfaţii $Cd^{\cdot\cdot}$ şi $Hg^{\cdot\cdot}$ disociază normal.

Sărurile de Zn şi ale analogilor săi care disociază normal, hidrolizează în soluţie, gradul de hidroliză mărindu-se în direcţia Zn — Cd — Hg. Dimpotrivă, derivaţii puţin disociabili de Cd şi Hg hidrolizează într'o măsură foarte mică. Multe săruri de Zn, Cd şi Hg formează uşor compuşi complecşi cu sărurile respective din seria altor metale, printre care predomină mai ales combinaţiile de tipul $M[EX_2]$ şi $M[EX_4]$. Un exemplu poate să ni-l ofere compusul complex $K_2(HgJ_4)$, care este uşor solubil în apă. Multe din sărurile de Zn, Cd şi Hg au

diferite întrebuințări practice. Astfel, de exemplu, soluția de $HgCl_2$ (sublimatul) diluată (1 ; 1000) este una din cele mai uzitate substanțe desinfectante.

30. Sărurile *halogenate* ale Zn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+} sunt sunbstanțe incolore și cristaline cu excepția HgJ_2, de coloare roșie. Datele numerice din tabela de mai jos caracterizează unele din proprietățile lor (solubilitatea e dată în moli la un litru de apă în condițiile obișnuite).

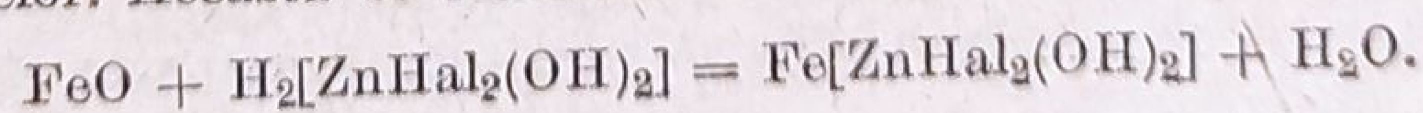
Proprietăți	Zn				Cd				Hg			
	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J
Temperatura de topire (°C)	872	313	394	446	1100	568	567	388	6[illegible]5	276	237	259
Temperatura de fierbere (°C)	1500	732	650	624	1748	960	863	713	650	302	3[illegible]2	354
Densitatea	4,8	2,9	4,2	4,7	6,6	4,1	5,2	5,7	8,9	5,4	6,1	6,3
Solubilitatea	$5 \cdot 10^{-5}$	27	21	14	0,3	7	4	2,5	—	0,3	0,017	$1.3 \cdot 10^{-4}$

Construcția moleculelor $HgHal_2$ în stare de vapori corespunde structurii lineare. Același lucru, s'a stabilit și pentru moleculele de CdJ_2 și ZnJ_2.

Dintre particularitățile caracteristice ale unora dintre aceste săruri, trebue să remarcăm în primul rând marea lor solubilitate (figura 331) și faptul că halogenurile de zinc delicvescente (cu excepția fluorurei de zinc ZnF_2 greu solubile), sunt foarte higroscopice. Spre deosebire de celelalte halogenuri ale mercurului, fluorura mercurului formează ușor cristalele hidratate $HgF_2 \cdot 2\,H_2O$ și hidrolizează puternic în soluție. Disocierea electrolitică a $HgCl_2$ are loc într'o măsură foarte mică aproape exclusiv după schema: $HgCl_2 \rightleftarrows ClHg^{\cdot} + Cl'$. Clorura de mercur este un rău conducător de electricitate nu numai în soluție, dar și în stare topită (conductibilitatea electrică a acestei săuri este de cca 200 000 de ori mai mică decât a clorurii de sodiu topite). Pe lângă iodura de mercur, de coloare roșie, stabilă în condiții obișnuite, mai cunoaștem și o altă modificație a ei, de coloare galbenă, stabilă la o temperatură de peste 127°. Iodura de cadmiu este ușor solubilă nu numai în apă, dar și în alcool (fig. 332) și în acetonă (cca 40 milimoli la un mol), iar multe alte săruri de zinc, cadmiu și mercur sunt mai mult sau mai puțin solubile în solvenți organici.

Pentru unele săruri de Cd (în parte și de Zn și Hg) este foarte caracteristică formarea de autocomplecși (după schema: $3\,CdJ_2 \rightleftarrows Cd[CdJ_3]_2$, care scade puternic concentrația ionilor de Cd în soluție. Formarea de complecși cu sărurile halogenate ale altor metale (mai ales alcaline și alcalino-pământoase) este un fenomen puțin caracteristic pentru fluorurile de Zn și Cd și mai ales pentru Hg, dar dimpotrivă foarte caracteristic pentru clorurile, bromurile și iodurile lor, tendința către formarea de complecși crescând pentru Cd și Hg în direcția Cl — Br — J, iar pentru Zn în sens invers. Sărurile complexe care se formează, corespund formulelor generale dela $M[EHal_3]$ până la $M[EHal_6]$ în care M reprezintă metalul monovalent. Cele mai diverse și vaste întrebuințări practice, dintre halogenurile Zn și ale analogilor săi, le au clorura de Zn și clorura de mercur. Clorura de zinc se întrebuințează la raster, în medicină, la industria coloranților organici, etc. Un amestec de oxid de zinc cu o soluție concentrată de clorură de zinc, ce se întărește repede din cauza formării oxiclorurii (vezi § 1, 12), reprezintă unul din cimenturile dentare cele mai obișnuite. Clorura mercurică se întrebuințează ca antiseptic, servind drept materie primă principală pentru obținerea celorlalți compuși ai mercurului. Iodura de mercur intră de obiceiu în compoziția diferitelor alifii, ce se întrebuințează la vindecarea bolilor de piele. Soluțiile concentrate, în apă, ale sării de $K_2[HgJ_4]$ a căror densitate poate să ajungă la 3, se întrebuințează câteodată (sub denumirea de „soluția lui Thoule")pentru separarea minereurilor. Sărurile halogenate ale cadmiului se întrebuințează în fotografie.

31. Soluțiile concentrate ale halogenurilor de zinc au o reacție vădit acidă, condiționată de formarea cu apa a acizilor complecși de tipul $H[ZnHal_2OH]$ sau $H_2[ZnHal_2(OH)_2]$. Pe aceasta se bazează în particular întrebuințarea acidului clorhidric cu adaos de zinc (adică a unei soluții concentrate de clorură de zinc) pentru curățirea suprafețelor lor de oxizi la lipirea metalelor. Aceasta se realizează în urma reacției ce are loc după ecuația:



$$FeO + H_2[ZnHal_2(OH)_2] = Fe[ZnHal_2(OH)_2] + H_2O.$$

Suprafaţa metalului nu este atinsă în urma acestei reacţii. Dimpotrivă, acidul clorhidric liber ar ataca această suprafaţă.

Soluţia concentrată de clorură de zinc este interesantă şi prin faptul că disolvă celuloza. Pe aceasta se bazează întrebuinţarea ei în prepararea *pergamentului*.

Până la introducerea hârtiei rolul ei a fost îndeplinit de pergament preparat din pielea animalelor tinere (viţei). In prezent un astfel de pergament animal se întrebuinţează numai la tobe. Dimpotrivă, pergamentul vegetal — de hârtie — care se caracterizează prin semitransparenţă, impenetrabilitate pentru aer, rezistenţă mecanică mare precum şi stabilitate faţă de acizi şi alcali diluaţi de apă, se întrebuinţează pe o scară destul de largă (pentru împachetarea alimentelor, etc.). In scopul prelucrării pergamentului vegetal, hârtia

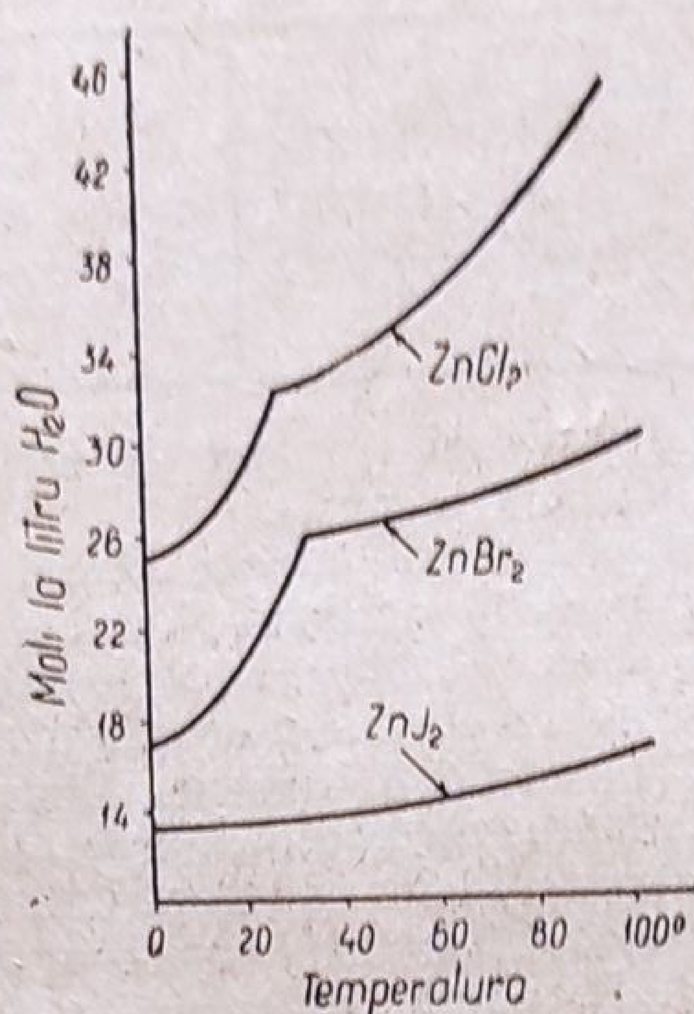


Fig. 331. — Solubilitatea halogenurilor de zinc.

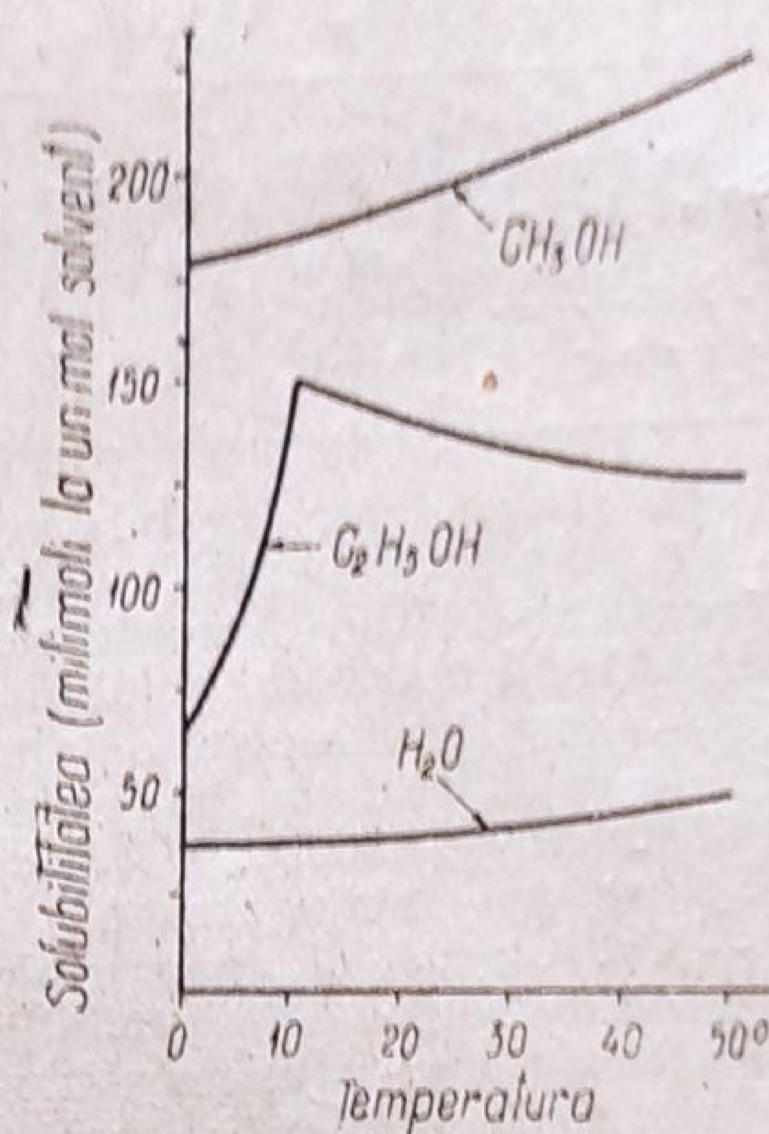


Fig. 332. — Solubilitatea iodurii de cadmiu în apă şi alcool.

neîncleiată se tratează scurt timp cu o soluţie concentrată de clorură de zinc (sau cu una concentrată de acid sulfuric), ceea ce cauzează o descompunere parţială a straturilor superioare ale celulozei, porii hârtiei umplându-se concomitent cu produsele de descompunere. Această suprafaţă se spală după aceea minuţios cu apă şi se tratează cu o soluţie de glicerină (pentru a se da astfel pergamentului flexibilitatea necesară).

32. Din punct de vedere al caracterului lor chimic, *cianurile* de zinc şi ale analogilor săi $[E(CN)_2]$, se aseamănă cu halogenurile. Toate se formează prin reacţia în soluţie dintre ionii de $E^{\cdot\cdot}$ şi CN', cianurile de zinc şi cadmiu, care sunt practic insolubile în apă, depunându-se sub formă de precipitate albe. Spre deosebire de acestea, cristalele incolore ale cianurii de mercur sunt destul de uşor solubile în apă (8 la 100 la 0°). Deoarece disociaţia ei electrolitică este foarte redusă, cianura de mercur se formează chiar în prezenţa unor concentraţii minimale de ioni de CN'. Acest fapt condiţionează acţiunea disolvantă a sărurilor de mercur bivalent asupra multor cianuri insolubile în apă (de exemplu AgCN). Totuşi hidrogenul sulfurat precipită mercurul din soluţia de cianură de mercur. La o încălzire până la 320°, cianura de mercur $Hg(CN)_2$ se descompune în mercur şi cian.

Cu cianurile altor metale cianurile de Zn, Cd şi Hg formează uşor compuşi complecşi care în majoritatea cazurilor corespund formulelor $M_2[E(CN)_4]$ şi $M[E(CN)_3]$. Pentru mercur sunt foarte caracteristice, de asemenea, o serie de săruri complexe amestecate de tipul $M^I\,(Hg(CN)_2X)$, în care X este un anion monovalent oarecare. Cianurile complexe de mercur sunt cu mult mai stabile decât halogenurile complexe, după cum reiese din datele de mai jos pentru constantele nestabilităţii:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[X']^4}{[HgX_4'']} = K$$

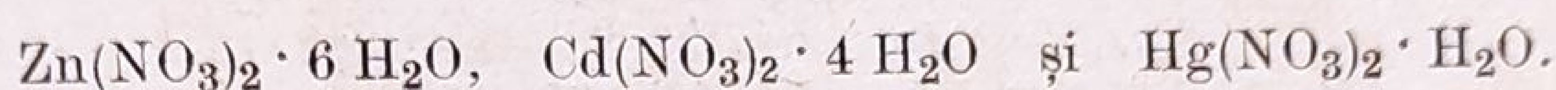
X....	Cl—	Br—	J—	CN—
K....	$6\cdot10^{-17}$	$2\cdot10^{-12}$	$5\cdot10^{-31}$	$4\cdot10^{-42}$

Pentru cianura complexă de cadmiu, analoagă din punct de vedere al compoziției, constanta instabilității este egală cu $1 \cdot 10^{-17}$.

33. Tot astfel și *rodanurile* elementelor analizate $[E(SCN)_2]$ sunt foarte asemănătoare cu halogenurile. Dintre acestea $Zn(SCN)_2$ n'a fost separat ca atare, în schimb rodanurile de Cd și Hg sunt cunoscute ca niște substanțe albe cristaline. Rodanura de cadmiu e ușor solubilă în apă, în schimb rodanura de mercur e foarte puțin solubilă în apă (1 : 1500 în condiții obișnuite). Prin aprinderea rodanurii de mercur uscate are loc o reacție exotermică, iar volumul produșilor de descompunere întrece cu mult volumul sării inițiale (X, § 1, 73). Pe acest amănunt se bazează confecționarea unor jucării cunoscute sub denumirea de „șarpele faraonilor".

Cele mai caracteristice combinații complexe dintre rodanurile de mai sus cu rodanurile altor metale, sunt cele de tipul $M_2[E(SCN)_4]$. In cazul mercurului a fost separat și acidul complex liber sub formă de cristale galbene $H_2[Hg(SCN)_4]$. Constanta instabilității ionului $[Hg(SCN)_4]''$ este egală cu $1 \cdot 10^{-22}$.

34. *Nitrații* zincului și ai analogilor lui se prezintă sub formă de cristale incolore ușor solubile în apă. Cristalele hidratate ce se separă în condiții obișnuite, au următoarea compoziție :



$$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O, \quad Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O \quad \text{și} \quad Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O.$$

Formarea compușilor complecși cu azotații altor metale nu este un fenomen caracteristic pentru nitrații de mai sus. In soluție apoasă ei disociază în mod normal, nitratul de mercur hidrolizând foarte puternic.

35. *Nitriții* elementelor din subgrupa zincului $[E(NO_2)_2]$ sunt puțin stabili și hidrolizează puternic în soluție. Cu mult mai stabile sunt sărurile complexe pe care le formează cu nitriții metalelor alcaline, care corespund în majoritatea cazurilor formulei generale $M_2[E(NO_2)_4]$.

36. *Carbonații* neutri $[ECO_3]$ sunt cunoscuți numai pentru Zn și Cd. Ei se prezintă sub formă de substanțe care prin încălzire degajă destul de ușor bioxid de carbon, sunt albi și solubili în apă. Când se adaogă carbonații sau bicarbonații solubili la soluțiile sărurilor de mercur bivalent, carbonații neutri precipită. Carbonatul de zinc se întâlnește în natură sub formă de minereu de zinc.

37. *Sulfiții* zincului și analogilor săi sunt niște substanțe cristaline incolore (de compoziție $ZnSO_3 \cdot 5\,H_2O$, $CdSO_3 \cdot 2\,H_2O$ și $HgSO_3$), puțin solubili în apă, insolubili în soluțiile sulfiților metalelor alcaline. Această disolvare este condiționată de formarea sărurilor complexe dintre care cele de mercur de tipul $M_2[Hg(SO_2)_2]$ au fost obținute și în stare solidă.

38. *Sulfații* de Zn, Cd și Hg sunt substanțe cristaline incolore, care în condiții obișnuite se formează ca niște cristale hidratate $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$ și $HgSO_4 \cdot 7\,H_2O$. In apă sulfații de zinc și ai analogilor lui sunt ușor solubili, disolvarea sulfatului de mercur într'o mare cantitate de apă fiind însoțită de precipitarea sărurilor neutre. Sulfații de zinc și de cadmiu formează ușor cu sulfații metalelor alcaline complecși de tipul $M_2[E(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, în timp ce sulfatul de mercur dă complecși de o compoziție mai complicată ca de exemplu : $K_2SO_4 \cdot 3\,HgSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Cu mult mai puțin caracteristică este formarea de autocomplecși în soluție (după tipul $2\,ESO_4 = E[E(SO_4)_2]$ pentru sulfații de zinc și analogii lui și dacă are loc, atunci numai într'o măsură foarte redusă.

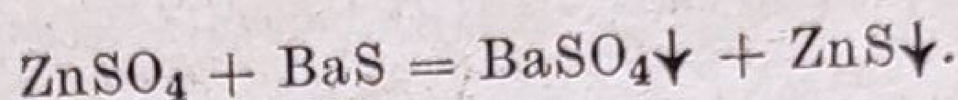
Sulfatul de zinc hidratat este una din sărurile de zinc cele mai importante din punct de vedere tehnic și servește de obicei drept materie primă pentru obținerea celorlalte combinații ale acestui element. Sulfatul de zinc se întrebuințează direct în industria vopselelor minerale, la imprimarea pânzeturilor, în medicină, etc. Sulfatul de cadmiu se întrebuințează în industria electrică și în medicină (la bolile de ochi), iar sulfatul de mercur se întrebuințează mai ales drept catalizator pentru diferite reacții organice.

39. *Sulfurile* zincului și analogilor lui se întâlnesc în natură sub formă de minereuri de zinc (ZnS), greenokit, (CdS) și cinabru (HgS). Sulfura de zinc pură este de culoare albă, CdS de culoare galbenă sau portocalie (prin precipitare din soluții care conțin un mare exces de acid). Sulfura de mercur este cunoscută sub două forme — cea neagră și cea roșie. Prima dintre acestea se formează întotdeauna la o precipitare din soluții. Prin distilare ea trece în starea roșie, care se întâlnește mai ales în natură (cinabru). Aceeași transformare are loc și sub acțiunea presiunilor înalte. Interesant este faptul că forma roșie de HgS, în ciuda volumului ei mai mic, este circa de 2 ori mai compresibilă decât cea neagră.

Solubilitatea ZnS, CdS, și HgS în apă este foarte redusă și corespunde cifrelor $2,8 \cdot 10^{-13}$, $6 \cdot 10^{-15}$ și $6,3 \cdot 10^{-27}$ moli la litru. Paralel cu solubilitatea în apă se schimbă și solubilitatea în acizi : ZnS e insolubilă în acid acetic, dar solubilă în acid clorhidric diluat, CdS e solubilă numai într'un acid tare, iar HgS este aproape insolubilă chiar în acid clorhidric concentrat, iar dintre acizii obișnuiți ea se disolvă ușor numai în apa regală. Totuși în acid clorhidric concentrat, la fierbere, sulfura de mercur se disolvă cu degajare de hidrogen sulfurat. HgS se deosebește puternic de sulfurile de zinc și cadmiu prin solubilitatea ei în soluțiile concentrate ale sulfurilor metalelor alcaline și alcalino-pământoase. O astfel de solubilitate este condiționată de formarea sulfurilor complexe ale mercurului, dintre care unele au fost separate și în stare solidă. Astfel, de exemplu, putem cita compusul $K_2(HgS_2) \cdot 5\,H_2O$ delicvescent și care se prezintă ca niște cristale sub formă de ace.

După cum s'a amintit mai sus, sulfurile de zinc și ale analogilor lui sunt minereuri naturale foarte importante ale acestor elemente. In practică se întrebuințează direct mai ales ca vopsele minerale.

40. Cu toate că ZnS se întrebuințează ca vopsea minerală albă, totuși, ca atare, se întrebuințează cu mult mai des în acest scop în amestec cu sulfatul de bariu sub denumirea de *litopon*. Acesta se obține în urma reacției dintre sulfatul de zinc și sulfura de bariu după ecuația :



$$ZnSO_4 + BaS = BaSO_4\downarrow + ZnS\downarrow.$$

Litoponul este mai ieftin decât albul de plumb, nu este otrăvitor și nu se înnegrește sub acțiunea hidrogenului sulfurat.

41. Calcinând sulfura de zinc amorfă într'un curent de hidrogen sulfurat (în prezența unor mici cantități de cloruri ale metalelor alcaline ori de magneziu), putem obține forma sa cristalină. Dacă prepararea sulfurii de zinc cristaline s'a făcut în prezență de urme de Cu (1 : 10 000), atunci ea are proprietatea de a emite raze luminoase în întuneric după o prealabilă iluminare. In afară de aceasta și spre deosebire de sulfurile metalelor alcalino-pământoase, o astfel de ZnS cristalină luminează de asemenea sub influența razelor Röntgen, precum și sub influența radiației substanțelor radio active. Pe aceasta se bazează și întrebuințarea unor ecrane acoperite cu ZnS, atunci când se lucrează cu preparate de radium cât și în tehnica röntgenografică. ZnS cristalină, preparată în prezența unor mici cantități de MnS (1 : 5000), luminează de asemenea sub influența frecării (așa denumita *„tribo-luminiscență"*.

42. Când sulfura de mercur este tratată cu acid sulfuric concentrat fierbinte, ea trece treptat într'o substanță albă insolubilă, de compoziție $2\,HgS \cdot HgSO_4$. Deoarece prin fierbere cu apă această substanță eliberează în parte ionii de SO_4'', însă nu dă ioni $Hg^{\cdot\cdot}$, ea trebue considerată probabil ca un compus complex ce corespunde formulei $[Hg(HgS)_2]SO_4$.

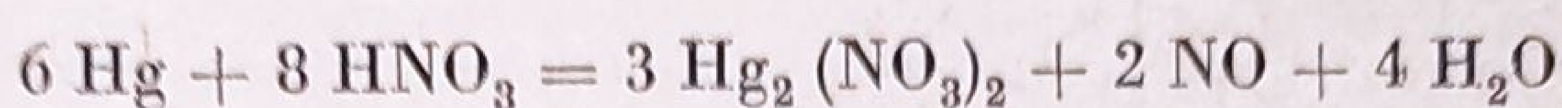
Derivații complecși analogi ai ionului de mercur bivalent, cu moleculele de HgO, HgJ_2, AgBr și altele, se formează în sfera interioară prin disolvarea acestor substanțe în soluțiile percloratului de mercur.

43. Dintre *carburile* elementelor subgrupei zincului se cunosc derivații acetilenei de tipul EC_2. Acetilura de mercur, deosebit de explosivă, precipită prin trecerea unui curent de acetilenă prin soluțiile sărurilor de mercur, iar acetilurile de Zn și Cd se formează prin încălzirea acestor metale într'un curent de acetilenă.

44. *Nitrura*, de coloare neagră, Zn_3N_2, poate fi obținută prin încălzirea zincului în atmosferă de amoniac. Această combinație se descompune cu apa destul de încet. Nitrurile analoage din punct de vedere al compoziției, dar mai puțin stabile, au fost studiate de asemenea pentru cadmiu cât și pentru mercur.

Mercurul se deosebește de ambele elemente ale acestei subgrupe prin faptul că pentru acesta se cunosc o serie de derivați în care mercurul este formal monovalent. După cum ne arată cercetările efectuate prin diverse căi, în toate aceste combinații ale mercurului există grupul de atomi — Hg_2 —. Se consideră de obicei că ambii atomi de mercur în această grupă sunt bivalenți, dar una din valențele fiecărui atom este cheltuită pentru formarea legăturii cu alți compuși după schema : — Hg — Hg —. Deoarece prin disocierea electrolitică această grupare nu se distinge, în soluție trece ionul complex $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Substanța ce conține grupa — Hg_2 — poartă denumirea de *combinație mercuroasă*. Produsul inițial ce servește pentru prepararea tuturor celorlalți derivați de același gen este de obiceiu azotatul mercuros $[Hg_2(NO_3)_2]$. ușor solubil în apă și care se formează prin acțiunea acidului azotic asupra unui exces de mercur metalic, conform ecuației :



$$6\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg_2\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Dintre sărurile mercuroase o întrebuințare practică o are clorura mercuroasă, Hg_2Cl_2, aproape insolubilă în apă, folosită pe scară largă în medicină, sub denumirea de *calomel*, la bolile de stomac.

45. Prin acțiunea alcaliilor puternici asupra unei soluții de $Hg_2(NO_3)_2$ ar fi trebuit să se separe hidratul de mercur $[Hg_2(OH)_2]$. Acest compus este totuși foarte nestabil și desprinde imediat o moleculă de apă în momentul formării sale. Din această cauză precipită oxidul mercuros Hg_2O, de culoare neagră, practic insolubil în apă. Acesta din urmă se descompune la rândul său treptat în HgO și mercur metalic. Prin încălzire sau sub influența puternică a luminii, această descompunere se accelerează mult.

46. Mercurul metalic poate fi obținut sub formă de pulbere de culoare cenușiu deschisă, prin acțiunea unui reducător (formaldehidă, etc.), asupra Hg_2O aflat în suspensie în apă. Un astfel de mercur sub formă de pulbere se caracterizează printr'o tensiune înaltă a vaporilor lui și prin ușurința cu care intră în diferite reacții.

Ionul de $Hg_2^{\cdot\cdot}$ este incolor. Sărurile lui sunt în majoritatea cazurilor, de asemenea incolore și greu solubile în apă. Unele săruri, puține la număr, ușor solubile, disociază puternic și hidrolizează sensibil în soluții. La o diluare suficientă precipită sărurile neutre (mai ales de culoare galbenă). Pentru a împiedeca acest lucru, soluția de azotat mercuros se acidulează de obicei cu acid azotic.

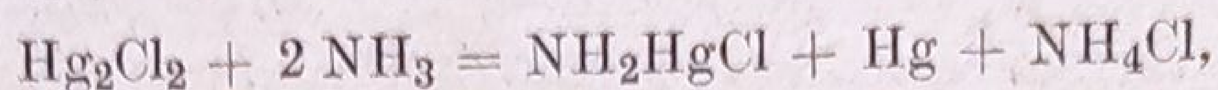
Sub influența oxidanților, compușii mercuroși se transformă ușor în derivați oxigenați corespunzători. In soluție o astfel de oxidare decurge treptat chiar sub influența oxigenului din aer. Pentru a împiedeca această oxidare se adaogă de obicei la soluția de azotat mercuros, acidulată cu acid azotic, o mică cantitate de mercur metalic. Dimpotrivă, reducătorii puternici transformă ușor compușii oxigenați ai mercurului în derivații mercuroși respectivi, iar la un exces de reducător procesul decurge de multe ori până la formarea de mercur metalic.

47. Pentru majoritatea sărurilor de $Hg_2^{\cdot\cdot}$ este foarte caracteristică descompunerea lor în sarea respectivă de $Hg^{\cdot\cdot}$ și mercur metalic, după schema $Hg_2X_2 = HgX_2 + Hg$ (în care X reprezintă anionul monovalent). In unele cazuri (de exemplu pentru : Hg_2Cl_2), această descompunere are loc numai sub acțiunea luminii sau a căldurii, decurgând foarte încet, iar în alte cazuri [de exemplu : $Hg_2(CN)_2$, Hg_2S] procesul decurge atât de repede, încât chiar în timpul formării sării de $Hg_2^{\cdot\cdot}$ acesta nu poate să fie deloc separat.

48. După schema de mai sus, această reacție este într'adevăr reversibilă. Astfel, prin scuturarea unei soluții de $Hg(NO_3)_2$ cu un exces de mercur metalic, se stabilește, în lichid, un echilibru după schema : $Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}$, concentrația ionilor de Hg și $Hg_2^{\cdot\cdot}$ raportându-se una față de alta ca 1 față de 120 (la 25°). Inlocuirea anionului NO'_3 cu un alt anion, produce în majoritatea cazurilor o deplasare a echilibrului în sensul descompunerii ionului de $Hg_2^{\cdot\cdot}$. Deosebit de sensibilă este deplasarea în prezența ionilor de CN' și S'', condiționată prin legarea ionilor de $Hg^{\cdot\cdot}$ din cauza formării cianurii de mercur $[Hg(CN)_2]$, foarte puțin disociabilă sau prin formarea de HgS foarte greu solubilă.

49. Prin adăogarea de amoniac descompunerea după schema : $Hg_2^{\cdot\cdot} = Hg^{\cdot\cdot} + Hg$ se accelerează într'atât încât decurge aproape instantaneu. Ionul $Hg^{\cdot\cdot}$ formează cu ocazia

aceasta amide corespunzătoare, insolubile în apă, sau săruri ale bazei lui Millon iar mercuru metalic care ia naștere sub formă de pulbere fină, colorează precipitatul în negru. Astfel de exemplu, cu Hg_2Cl_2 reacția decurge după ecuația:



$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 = NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl,$$

de care ne folosim în chimia analitică la identificarea ionului de $Hg_2^{\cdot\cdot}$

50. Formarea de complecși nu este caracteristică pentru derivații mercuroși. Compușii complecși se cunosc numai pentru $Hg_2(NO_3)_2$ și se formează cu nitrații unor metale bivalente, sărurile acestea duble fiind de tipul $2\,Hg_2(NO_3)_2 \cdot M(NO_3)_2$. Ca atare numai $Hg_2(NO_3)_2$ se întrebuințează în medicină la vindecarea bolilor de piele.

51. Sărurile *halogenate* mercuroase sunt greu solubile în apă, solubilitatea micșorându-se în direcția Cl-J. Cu mult mai ușor solubilă este sarea de fluor, de culoare galbenă, care se deosebește de celelalte halogenuri prin faptul că se înnegrește repede la aer, iar în soluție hidrolizează. Iodura de mercur Hg_2J_2, spre deosebire de clorură și bromură, incolore, este în stare pură de culoare galbenă vie, deși se obține sub formă de precipitat verde (în urma unei descompuneri parțiale). Stabilitatea halogenurilor Hg_2Hal_2 scade simțitor în direcția Cl—J, Hg_2J_2 fiind un compus foarte puțin stabil.

Una din metodele industriale pentru obținerea calomelului îl constitue încălzirea unui amestec de $HgCl_2$ divizat și de mercur metalic. Hg_2Cl_2 care distilă în cazul acesta, se precipită după aceea sub forma unei mase albe, cristaline. In apă și în acizi diluați, calomelul este aproape insolubil (solubilitatea în apă a acestuia se cifrează la cca 2 mg într'un litru, în condiții obișnuite). Prin încălzire până la 383° distilă, iar sub influența luminii se înnegrește treptat din cauza descompunerii parțiale în $HgCl_2$ și Hg.

52. *Sulfatul* mercuros (Hg_2SO_4) se formează sub formă de cristale incolore prin acțiunea acidului sulfuric diluat asupra unei soluții de azotat mercuros. In apă și în acid sulfuric diluat el este greu solubil, însă hidrolizează treptat, dând naștere la sărurile neutre de culoare galbenă. Sulfatul mercuros se întrebuințează drept catalizator la unele procese de oxidare. *Carbonatul* mercuros (Hg_2CO_3), care precipită sub formă de masă galbenă prin acțiunea carbonaților solubili asupra soluțiilor sărurilor de $Hg_2^{\cdot\cdot}$, este foarte nestabil și se descompune ușor în Hg, HgO și CO_2.

53. Printr'o încălzire prelungită a unui amestec de Zn și Cd cu iod până la 1000° (sub presiune) și printr'o răcire rapidă ulterioară a produselor reacției se pot obține ZnJ, de culoare neagră și CdJ, de culoare galben-verzuie. (Siddichi, 1943). Aceste date sunt îndoielnice, deoarece derivații de Zn și Cd, formal monovalenți, au mai fost descriși de mai multe ori și mai înainte, dar un control ulterior minuțios nu a confirmat existența lor.

Comparând Zn, Cd și Hg cu elementele principale din grupa a II-a, beriliul și magneziul, putem observa atât pentru unii cât și pentru ceilalți unele proprietăți comune. Astfel, o proprietate comună pentru toate elementele din seria Be — Hg o reprezintă faptul că ele nu formează compuși cu hidrogenul, iar flacăra sărurilor lor nu este colorată, etc. Unele din proprietățile seriei Be—Hg variază foarte regulat. Dintre acestea putem cita, de exemplu, punctele de topire și de fierbere ale elementelor ce scad în mod ordonat la trecerea dela Be la Hg. Aceeași regulă se păstrează și în ceeace privește locul elementelor din această serie în șirul lui Volta (seria tensiunilor).

Totuși o astfel de regularitate este și mai caracteristică în ceeace privește variația multor altor proprietăți din seria Be — Ra. In această serie remarcăm, de exemplu, o creștere sensibilă a caracterului bazic al hidraților și mărirea solubilității lor în apă, precum și creșterea în aceeași ordine a razelor atomilor și ionilor lor, ori creșterea stabilității termice a sărurilor, etc.

Comparând ambele aceste confruntări de mai sus remarcăm că, din punct de vedere al regularității variației proprietăților însăși a elementelor, Be și Mg pot fi incluși ca primii membrii ai ambelor subgrupe, iar din punct de vedere al proprietăților combinațiilor lor, ei pot fi incluși numai în subgrupa calciului.

54. Primul element al grupei — beriliul — se aseamănă în multe privințe cu cel de al doilea element al celei de a treia grupe—aluminiul. Intr'adevăr, ambele aceste metale sunt pasive față de acțiunea acidului azotic concentrat, la rece, hidrații ambelor metale au un caracter amfoter, carburile lor fiind derivați ai metanului etc. Pe de altă parte, beriliul se arată a fi în multe privințe foarte apropiat de zinc. In afară de faptul că hidrații ambelor elemente au un caracter amfoter, ca un exemplu de astfel de asemănare poate să servească existența în cazul zincului a acetatului bazic $[Zn_4O(CH_3COO)_6]$, care din punct de vedere al compoziției și al proprietăților lui este absolut analog derivatului corespunzător al beriliului (§ 1, 24). Nici magneziul și nici celelalte elemente din grupa a II-a nu formează astfel de combinații.

Număr atomic	Element	Masă atomică	Straturi electronice
3	**Li**	6.940	1, 2
11	**Na**	22,997	1, 8, 2
19	**K**	38,096	1, 8, 8, 2
29	**Cu**	65,54	1, 18, 8, 2
37	**Rb**	85,48	1, 8, 18, 8, 2
47	**Ag**	107,880	1, 18, 18, 8, 2
55	**Cs**	132,91	1, 8, 18, 18, 8, 2
79	**Au**	197,2	1, 18, 32, 18, 8, 2
87			1, 8, 18, 32, 18, 8, 2

XIII. **Prima grupa a sistemului periodic**

Structura straturilor electronice periferice ale elementelor primei grupe ne face să presupunem la început că acestora le lipsește o tendință precisă de a capta electroni. Pe de altă parte s'ar părea că cedarea unicului electron exterior se produce foarte ușor, ducând la formarea de cationi *monovalenți* stabili ai elementelor studiate.

Experiența ne arată că aceste presupuneri sunt îndreptățite numai în ceea ce privește elementele coloanei din stânga (Li—Cs). Pentru cupru și analogii săi, ele sunt juste numai pe jumătate, adică în sensul că tendința de captare a electronilor le lipsește. In afară de aceasta, al 18-lea strat electronic al acestora, care e și cel mai îndepărtat de nucleu, nu se arată încă pe deplin stabilizat, iar în anumite condiții e capabil de o pierdere parțială de electroni. Acest fapt e condiționat de posibilitatea ca pe lângă cationii monovalenți $Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ și $Au^{\cdot}$ să existe și combinații de ale lor caracterizate printr'o valență mai ridicată.

O astfel de nepotrivire între ipoteze emise pe baza modelelor atomice și rezultatele experimentale ne arată că studierea însușirilor electronice, exclusiv pe baza structurii lor și fără a ține seama de celelalte particularități, nu este totdeauna suficientă pentru caracterizarea lor chimică, chiar în linii cât mai generale.

§ 1. **Metalele alcaline**. Denumirea de metale *alcaline* folosită pentru Li-Cs își datorează originea faptului că, prin reacție cu apa, oxizii acestora formează baze puternice. Dintre membrii acestei familii, sodiul și potasiul sunt elementele cele mai răspândite din natură, alcătuind 2,0% și respectiv 1,1% din numărul total al atomilor întregii scoarțe pământești. Litiul (0,02%), rubidiul (0,004% și cesiul (0,00009%) sunt deci cu mult mai rari.

1. Deși unele combinații de Na și K (sarea de bucătărie, soda, potasa), erau cunoscute încă în antichitate, deosebi-

rea dintre ambele elemente a fost stabilită abia la începutul veacului al XVIII. In stare liberă Na și K au fost pentru prima oară preparate de Davy în 1807. Litiul a fost descoperit de Arvedson în 1817, iar Bunsen a descoperit cesiul și rubidiul în anii 1860 și respectiv 1861.

Compușii sodiului au o însemnătate covârșitoare pentru viață. E destul să arătăm că Na este un component absolut necesar hranei viețuitoarelor. Omul folosește anual cam 5—10 kg NaCl. La fel de necesare sunt și sărurile de potasiu pentru plante. In legătură cu aceasta, aproape 90% din toate combinațiile de potasiu ce se extrag folosesc la îngrășarea solurilor. Restul de 10% ca și cantitățile enorme de combinații diverse ale sodiului sunt întrebuințate în cele mai felurite ramuri ale industriei. Produșii litiului au deocamdată o întrebuințare practică relativ redusă (în medicină, industria sticlei, fotografie, etc.), iar folosirea combinațiilor de Rb și Cs e foarte limitată (aproape numai în medicină).

2. La viețăți, sodiul e concentrat în sucurile tisulare (limfă, sânge) în timp ce potasiul se găsește chiar în țesuturi. Excepțional de bogate în potasiu sunt organele cu o puternică acțiune fiziologică : ficatul, splina, etc. In genere, viețuitoarele mature conțin de obiceiu ceva mai mult potasiu decât sodiu (în greutate). Dimpotrivă, în embrionul animalelor se găsește mai mult sodiu decât potasiu, raportul dintre cele două elemente fiind apropiat de acel din apele mărilor. Unii savanți consideră acest fapt ca o dovadă directă a originii animalelor terestre din cele marine.

3. Datele de mai jos ne arată în ce cantități mari absorb plantele potasiul (kg de K_2O pe tonă) :

Secară de toamnă		Grâu de primăvară		Cartofi		Sfeclă de zahăr	
Sământă	Paie	Sământă	Paie	Tubercule	Tulpina	Rădăcină	Tulpina
6	10	6	7,5	6	8,5	2,5	5

In urma recoltelor agricole din întreaga lume se extrag anual din pământ peste 30 milioane tone K_2O. In diferitele puncte ale globului s'ar putea foarte curând resimți lipsa potasiului. Ingrășarea solurilor cu potasiu duce în aceste cazuri la o creștere bruscă a recoltei. Utilizarea într'o măsură din ce în ce mai mare a îngrășămintelor de potasiu, are o importanță mare pentru culturile industriale ale cartofului și sfeclei de zahăr. Conținutul de K_2O, în îngrășământul organic cel mai utilizat — bălegarul — este de cca 7 kg pe tonă.

Diferite varietăți de plante extrag în mod selectiv, pe lângă potasiu și alte combinații ale metalelor alcaline. Astfel, algele și plantele marine conțin mari cantități de combinații de sodiu. Insemnate cantități de litiu se găsesc în unele soiuri de tutun, iar rubidiul se află în unele varietăți de sfeclă.

4. Spre deosebire de sărurile de sodiu care se spală ușor din sol, combinațiile de potasiu sunt reținute în pământ. Acest fapt are o mare importanță pentru desvoltarea vegetației terestre, fiind și o explicație a sărăciei în potasiu a apelor marine. Vedem, așa dar, cât de diferită este soarta acestor două elemente pe scoarța pământească : în timp ce combinațiile de sodiu se concentrează în apa mărilor, tendința principală a istoriei geochimice a potasiului este dispersarea combinațiilor acestuia în sol.

In natură, metalele alcaline se găsesc numai sub formă de combinații. Sodiul și potasiul intră îndeobște în compoziția multor silicați foarte răspândiți. Dintre mineralele sodiului, cel mai însemnat e *sarea de bucătărie* (NaCl), care

se găsește în compoziția apei de mare, iar în unele părți ale scoarței pământești formează, sub straturile sedimentare, zăcăminte enorme de *sare gemă* (în U.R.S.S. la Solicamsc, Artemovsc, Ilețc, etc.). In straturile superioare ale acestor zăcăminte se găsesc uneori și concentrații de săruri de potasiu. Ele constitue principala sursă de extracție a acestui element. Se cunosc puține zăcăminte naturale de săruri de potasiu, care să aibă o valoare industrială. Cele mai importante sunt în U.R.S.S., la Solicamsc, și în Germania, la Stassfurt.

In ce privește litiul, se cunosc o serie de minerale care însă nu formează decât în rare cazuri zăcăminte mai mari. O sursă bogată pentru extragerea sărurilor de litiu o constitue apele din Kara Bogaz-Gola. Rubidiul și cesiul se întâlnesc aproape exclusiv sub forma unor amestecuri neînsemnate cu alte metale alcaline. In Uniunea Sovietică principalele zăcăminte de minerale de litiu se găsesc la Zabaicalie (Transbaical). Ele conțin de asemenea rubidiu și cesiu.

5. Depozitele de săruri ușor solubile dela Solicamsc, Stas. furt, etc., s'au format în urma evaporării treptate a mărilor interioare, care acopereau în epocile trecute cea mai mare parte a Europei și Siberiei occidentale. In a doua jumătate a secolului trecut prezența potasiului — element deosebit de important ca îngrășământ agricol — a fost aproape

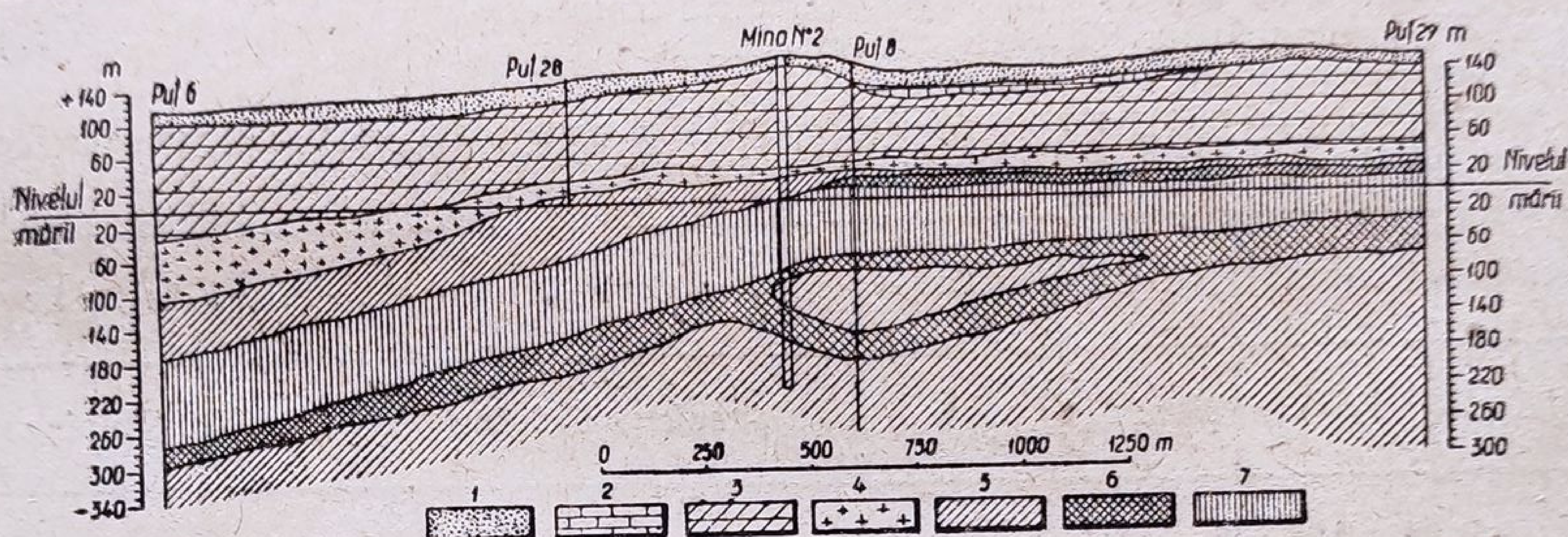


Fig. 333. — Schița unei secțiuni geologice a zăcămintelor dela Solicamsc.

simultan semnalată, atât în Germania cât și în Rusia. Industria germană și-a dat imediat seama de valoarea economică a acestei descoperiri și a început să extragă săruri de potasiu într'o mare măsură. Dimpotrivă, depozitele dela Solicamsc au rămas neexploatate până la Revoluție.

Un model de schiță de secțiune geologică a zăcămintelor dela Solicamsc este arătată în fig. 333 (după Ivanov). După cum se vede din această schiță, depozitul de sare propriu zis este acoperit de stratele sedimentare (1), de calcare (2), argile (3) și ghipsuri (4).

Zăcământul propriu zis se compune din sare gemă cu infiltrațiuni de silvinit (6) și carnalit (7). In stare pură, compoziția mineralului de *silvinit* este exprimată prin $KCl \cdot NaCl$ iar aceea a *carnalitului* prin $KCl \cdot MgCl_2 6 \cdot H_2O$. Conținutul mediu de potasiu în K_2O, după un calcul admis în general, este în stratele de silvinit de circa 15%, iar în cele de carnalit de circa 12%. In depozitul masiv de sare din regiunea Bereznicov, ce reprezintă o continuare a zăcămintelor dela Solicamsc, se întâlnesc și strate de silvinit aproape curat, conținând până la 35% K_2O. Depozitele dela Solicamsc sunt mult mai bogate decât cele dela Stassfurt în ce privește principalul strat exploatabil de carnalit, care are o grosime de 40 m și conține 9—12% K_2O. Depozitele dela Stassfurt se deosebesc de cele dela Solicamsc atât prin adâncimea lor, cât și prin prezența unor cantități considerabile de sulfați (mineralele *kiserit* $MgSO_4 H_2O$‘ *poligalit*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ și altele.

6. Spre deosebire de zăcămintele de potasiu, zăcămintele naturale de săruri de sodiu (mări, lacuri sărate, saline) se găsesc în foarte multe țări. In unele localități se întâlnesc cantități masive de sare gemă. Astfel la Ilețc, în U.R.S.S., a fost identificat un strat com-

pact de sare la o adâncime de un kilometru și jumătate, fără să se fi stabilit încă limita lui inferioară. Producția anuală mondială de combinații ale sodiului (în special NaCl) se cifrează la zeci de milioane de tone. Prelucrarea pe scară mondială a sărurilor de potasiu a însumat în anul 1937 o cantitate de 3,2 milioane tone (calculat în K_2O). Din celelalte metale alcaline numai litiul are deocamdată o importanță industrială, însă prelucrarea acestuia este pentru moment redusă.

In stare liberă, metalele alcaline se pot extrage prin electroliza sărurilor topite sau a hidraților. Pentru obținerea sodiului și potasiului se pornește de obiceiu dela hidrați, iar pentru extragerea litiului, dela LiCl topit. Rubidiul și cesiul nu se prelucrează deocamdată pe scară industrială. Pentru obținerea lor în cantități mici este mai practică folosirea metodei de încălzire sub vacuum a hidraților respectivi, cu potasiul metalic.

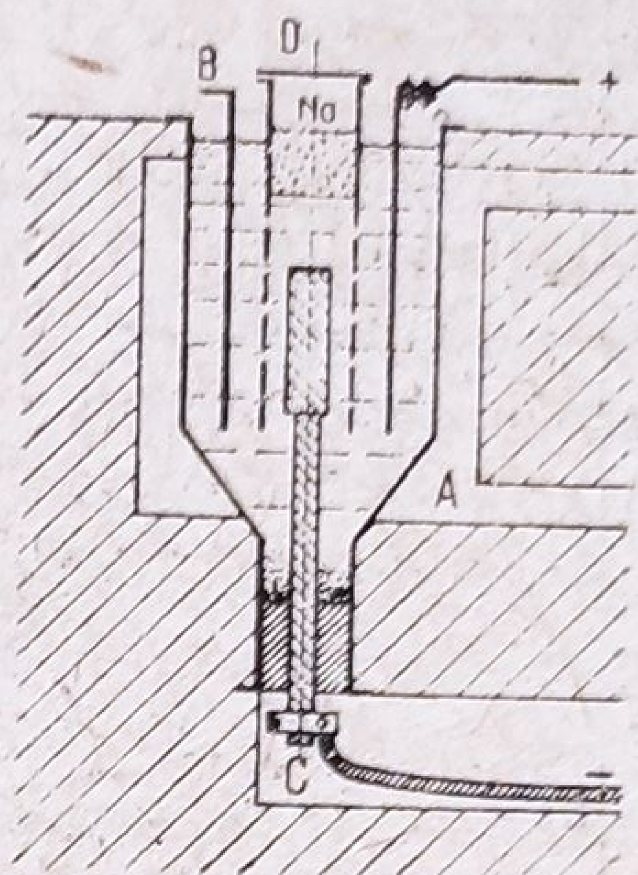


Fig. 334. — Schema electrolizorului pentru obținerea sodiului metalic.

7. Figura 334 arată schema unei instalații pentru obținerea prin electroliză a sodiului metalic.

Vasul exterior de fier, încălzit cu ajutorul gazelor fierbinți care circulă prin spațiul *A*, conține NaOH topit. Ca anod servește cilindrul larg de fier *B*, introdus în lichid, iar drept catod, electrodul *C*, care trece prin partea inferioară a vasului. Un cilindru îngust din sită de fier *D* separă de spațiul anodic sodiul metalic, care se strânge în partea superioară. Prin electroliză se adună la anod oxigenul, iar la catod sodiul și hidrogenul. Acesta din urmă arde la un orificiu al capacului care acoperă cilindrul *D*. Impuritățile rezultate din descompunerea NaOH topit se depun în partea inferioară a vasului, lângă dop, acesta izolându-se de lichid și printr'un strat de NaOH solid. Sodiul metalic rezultat se scoate după răcire prin partea superioară a cilindrului *D*.

Producția anuală mondială de sodiu metalic atinge cifra de cca 50 000 tone.

In stare pură și în absența aerului, litiul și analogii săi au o culoare albă-argintie (cu excepția cesiului, care e galben-auriu), cu o strălucire metalică pronunțată. Toate metalele alcaline se caracterizează printr'o greutate specifică mică, o duritate mică, temperatură de topire și fierbere joasă și conductibilitate electrică bună. Cele mai importante constante fizice ale acestora sunt arătate în tabela de mai jos.

Proprietăți	Li	Na	K	Rb	Cs
Greutatea specifică	0,53	0,97	0,86	1,5	1,9
Duritatea (diamantul = 10) . .	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Căldura specifică (H_2O = 1)	0,84	0,29	0,17	0,08	0,05
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	11	21	14	8	5
Temperatura de topire (°C) . .	186	98	63	38	28
Temperatura de fierbere (°C) .	1336	880	760	700	670

Aceste variații ale constantelor din grupa Li-Cs se evidențiază în fig. 335.

Datorită greutății lor specifice reduse, Li, Na și K plutesc pe apă (Li chiar și pe petrol). Toate metalele alcaline se taie lesne cu cuțitul, cel mai ușor dintre ele cesiul, a cărui duritate nu depășește duritatea cerii. Flacăra becului de gaz este colorată caracteristic de compușii acestor metale, în stare de vapori: Li în culoarea carmin - roșu, Na în galben pronunțat, iar K, Rb și Cs în roz-violet.

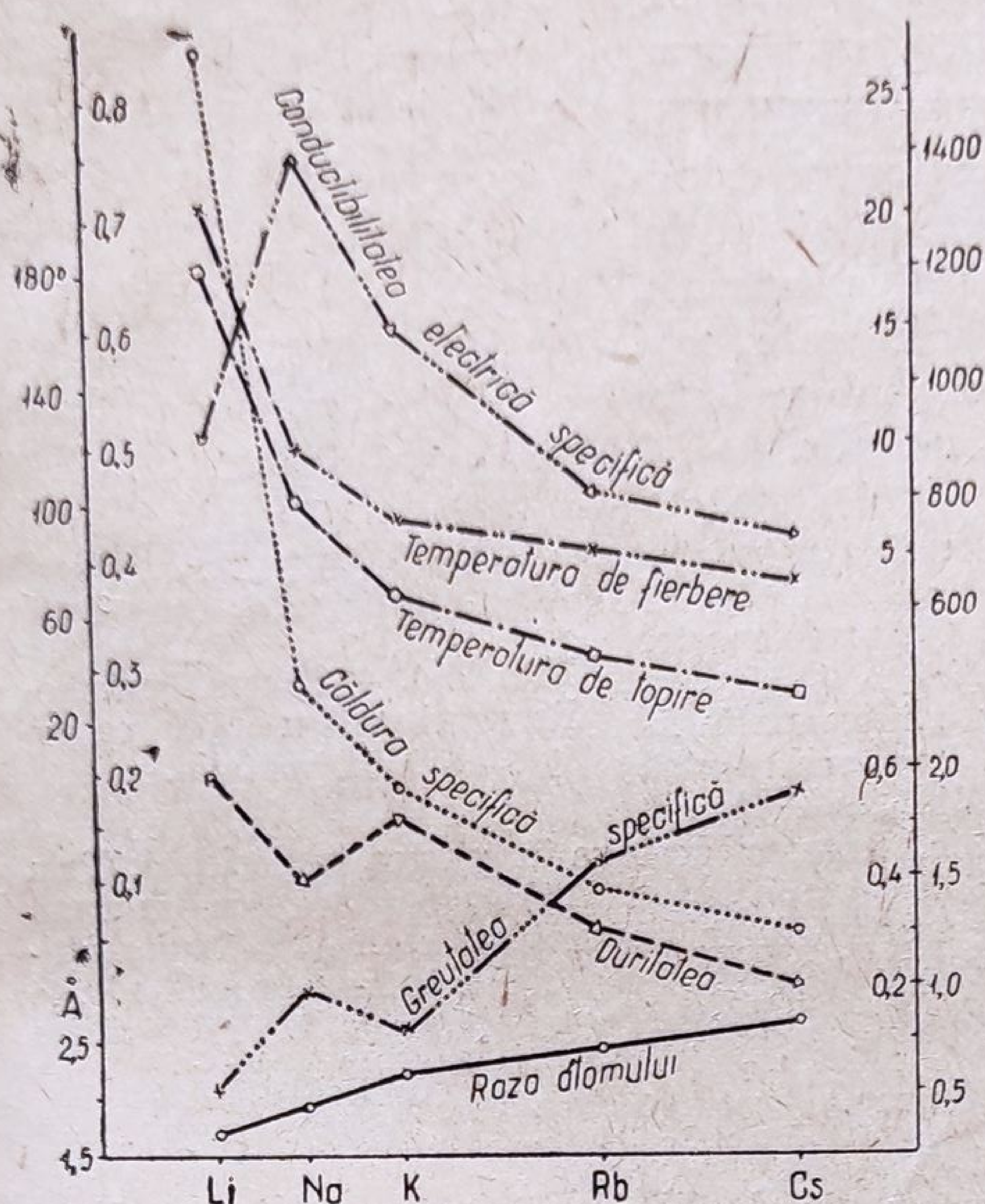


Fig. 335. — Proprietățile fizice ale metalelor alcaline

8. După teoria lui Bohr, radiația luminoasă ce apare sub forma unei colorațiuni a flacării, dată de atomii incandescenți ai metalelor alcaline, este condiționată de saltul electronilor de pe o orbită mai îndepărtată de nucleu pe una mai apropiată (adică de trecerea dela niveluri energetice superioare la altele inferioare). De exemplu, linia galbenă caracteristică spectrului sodiului apare la saltul electronului dela nivelul $3p$ la nivelul $3s$ (vezi fig. 131). Evident că, pentru ca o astfel de trecere să fie posibilă, este necesară o excitare prealabilă a atomului, ionul sau mai mulți dintre electronii lui trebuind să treacă la un nivel energetic superior. In cazul de față, excitarea atomului se obține pe socoteala energiei calorice a flacării, însă în general această excitare poate să fie consecința oricărui fel de energie transmisă atomului. Limita excitației o constitue *ionizarea* atomului cu alte cuvinte pierderea electronului care are legătura cea mai slabă.

După cum s'a arătat mai înainte (IV, § 2), energia de ionizare a unui atom oarecare poate fi determinată prin cercetarea spectrului acestuia. Totuși, pe acelaș plan cu metoda spectrală (care în general este mai precisă), există și o altă metodă, bazată pe studiul ciocnirii atomilor cu electronii ce se deplasează cu o mare viteză. Dacă acești electroni au o energie cinetică suficientă ca rezultat al unei astfel de ciocniri, se produce smulgerea electronului periferic din atom, formându-se ionul pozitiv corespunzător.

Fiind situat într'un câmp electric, electronul este respins de polul negativ și atras de cel pozitiv. Dacă E este diferența de potențial a câmpului accelerator (în volți), atunci viteza pe care acesta o imprimă electronului se determină prin relația $v = 600\sqrt{E}$ km/s. Dacă schimbăm, prin urmare, tensiunea câmpului, putem imprima electronului viteze bine determinate, deci și valori bine determinate de energie cinetică.

Tensiunea minimă a câmpului (în volți), la care formarea ionilor pozitivi devine perceptibilă, poartă numele de potențial de ionizare (I) a substanței studiate. Relația dintre potențialul de ionizare și energia de ionizare este următoarea:

energia de ionizare (în kcal/mol g) = *potențialul de ionizare* (în volți) × 23,06.

Coeficientul 23,06 kcal/volți reprezintă energia unui gram electron (adică $6{,}02 \cdot 10^{23}$ electroni), pe care acesta o capătă la trecerea prin câmpul accelerat cu o tensiune de 1 volt. Datorită relației de mai sus, constantele care exprimă ușurința cu care atomii (sau moleculele) pierd electronii, pot fi redate la fel de bine și sub formă de energie de ionizare (Q') ca și sub forma de potențial de ionizare (I). Relația dintre valorile numerice ale ambelor mărimi este arătată în fig. 336.

Rezultă că, cu cât este mai mic potențialul de ionizare a atomului, cu atât mai ușor acesta pierde electronul. Precum arată datele din tabelă, potențialul de ionizare descrește în direcția Li—Cs. Același lucru se întâmplă la gazele inerte și la halogeni. Această regularitate este evidentă, deoarece este natural ca atomii cu o structură analoagă să cedeze cu atât mai ușor un electron, cu cât acesta este situat mai departe de nucleul pozitiv. Valorile mari ale potențialelor de ionizare, pe care le au gazele inerte, se datorează stabilității deosebite a stratului periferic, format din opt electroni. Discontinuitatea dintre gazele inerte și metalele alcaline e datorită însăși formării unui strat nou de electroni în atomii metalelor alcaline (adică îndepărtării brusce a electronului smuls din nucleu). Luând ca exemplu Li—F, Na—Cl, etc., ne este ușor să urmărim rolul creșterii sarcinii electrice efective a nucleului (XII, § 2, 24), la o acumulare a electronilor în același strat.

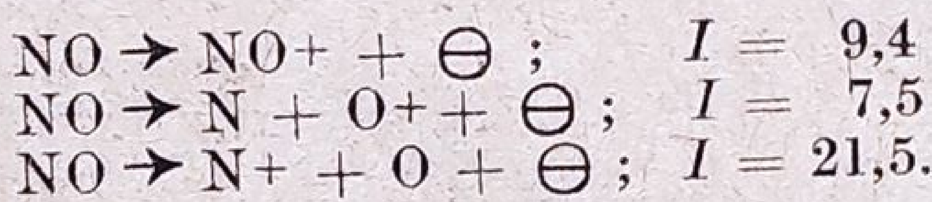
Potențialii de ionizare ai atomilor

H 13,6	He 24,5	Li 5,1
F 18,6	Ne 21,5	Na 5,1
Cl 13,0	Ar 15,7	K 4,3
Br 11,8	Kr 13,9	Rb 4,2
J 10,4	Xe 12,1	Cs 3,9

9. Valorile de mai sus ale potențialului de ionizare corespund pierderii unui singur electron de către atomul neutru. Desigur că smulgerea fiecăruia dintre electronii următori va avea loc din ce în ce mai greu. Aceasta se referă îndeosebi la cazurile în care smulgerea trebue să pornească dela un strat. De exemplu, valorile succesive ale potențialelor de ionizare la atomul de oxigen sunt :

Electronul dislocat . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	
Potențialul de ionizare .	13,55	34,9	54,6	77,0	113,3	137,4	735	867	volți

10. La ionizarea uneia și aceleiași *molecule* putem avea diferite scheme de disociere, fiecăreia corespunzându-i un alt potențial de ionizare (I). De exemplu, pentru NO avem :



$$NO \rightarrow NO^{+} + \ominus \; ; \quad I = 9{,}4$$
$$NO \rightarrow N + O^{+} + \ominus \; ; \quad I = 7{,}5$$
$$NO \rightarrow N^{+} + O + \ominus \; ; \quad I = 21{,}5.$$

După cum rezultă din datele de mai sus, disocierea după cea de a doua schemă (într'un atom neutru de azot, un ion pozitiv de oxigen și un electron), decurge în cazul de față mai ușor decât ionizarea simplă, prin care formează un ion molecular NO^{+}.

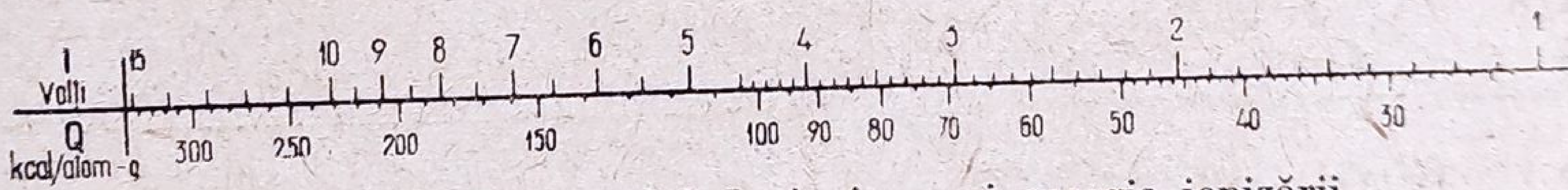


Fig. 336. — Potențialul de ionizare și energia ionizării.

11. Din cauza valorilor joase ale potențialelor de ionizare ale metalelor alcaline, atomii lor — sub influența diferitelor acțiuni — își pierd relativ ușor electronii periferici. O pierdere de acest fel are loc, de pildă, sub acțiunea iluminării unei suprafețe curate de metal alcalin. Travaliul dislocării electronului se produce în cazul de față pe socoteala energiei undelor luminoase absorbite de metal. Pe acest fenomen se bazează construcția celulei fotoelectrice, adică a aparatului care transformă direct energia luminoasă în energie electrică. Schema unei celule fotoelectrice este arătată în fig. 337. Pe fundul unui vas A, în care s'a făcut vid, se găsește o oglindă formată dintr'un strat subțire de metal alcalin B, pus în legătură cu un circuit exterior. Deasupra oglinzii din interiorul vasului se află un inel C din sârmă de platină, legat și el direct de circuitul exterior. In circuit este intercalat un galvanometru și un element (baterie) auxiliar. Când nu este expus la lumină, circuitul dintre B și C este întrerupt și curentul nu trece prin el. Dimpotrivă, când suprafața metalului alcalin se expune la lumină, de pe aceasta se desprind electronii care ajung la

inelul C şi închid circuitul în care din acel moment apare un curent continuu. Aceasta se constată imediat cu ajutorul galvanometrului.

Tensiunea produsă de celula fotoelectrică este proporţională cu frecvenţa de oscilaţie a razelor ce cad pe suprafaţa metalului alcalin, iar puterea curentului este proporţională cu intensitatea luminii. Interesant este că travaliul smulgerii electronului de pe placa compactă a metalului alcalin este aproximativ de două ori mai mic decât cel necesar pentru însuşi atomul respectiv. Randamentul celor mai perfecţionate celule fotoelectrice moderne este deocamdată foarte redus; de aceea ele nu pot fi încă utilizate ca transformatoare ale energiei solare în energie electrică. Totuşi, importanţa acestei probleme ne face să credem că în viitor ea îşi va găsi rezolvarea pe tărâm tehnic. Intr'un alt domeniu — un reglaj automat al mecanismelor — celula fotoelectrică are de pe acum o largă utilizare practică (transmiterea imaginilor la distanţă, diferite instalaţii de semnalizare, etc.). Sensibilitatea relativă fotoelectrică a diferitelor metale alcaline în raport cu diferitele lungimi de undă ale luminii vizibile, este arătată în fig. 338 (coordonatele pentru litiu sunt micşorate de cinci ori). Din comparaţia celor două figuri rezultă că din punct de vedere al comportării faţă de diferitele culori ale spectrului, cesiul este acela care se apropie cel mai mult de ochiul omenesc.

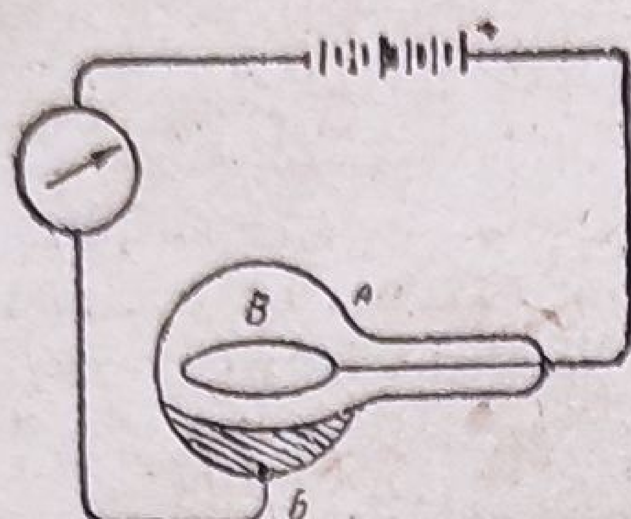


Fig. 337. — Schema unei celule fotoelectrice.

12. Toate metalele alcaline cristalizează după sistemul cubic centrat (fig. 304). Trecerea lor din stare solidă în stare de vapori necesită următoarele cantităţi de energie (kcal/atom gram):

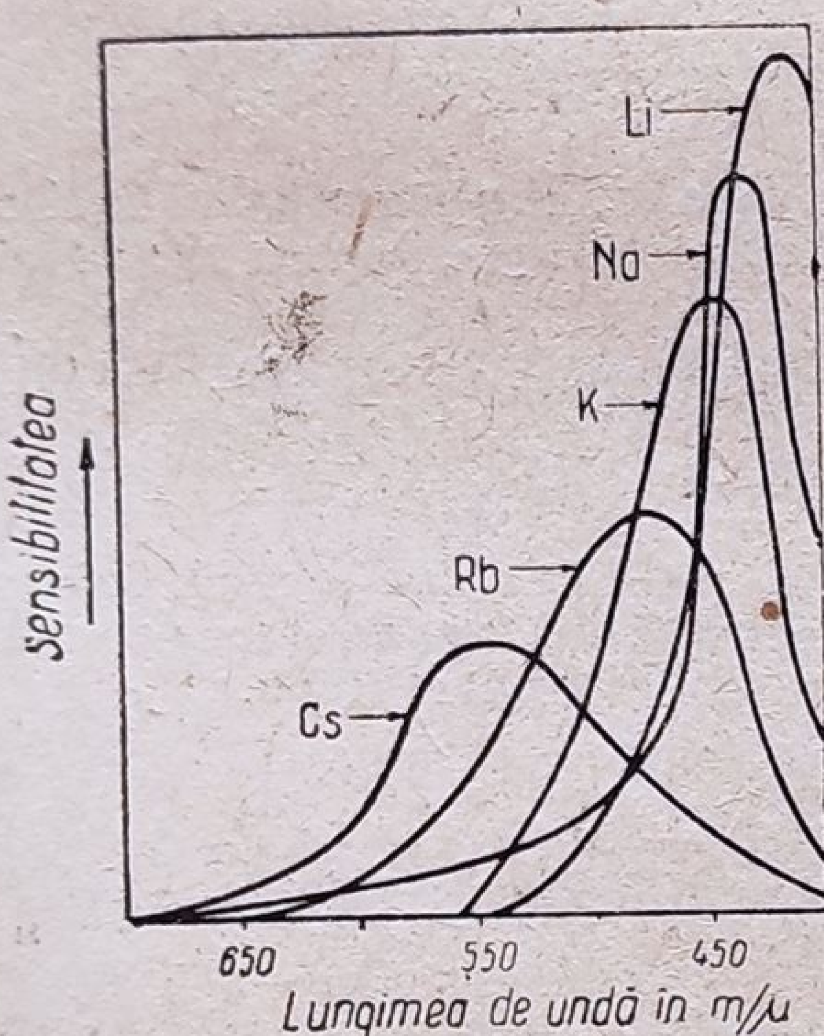


Fig. 338.— Sensibilitatea fotoelectrică a metalelor alcaline.

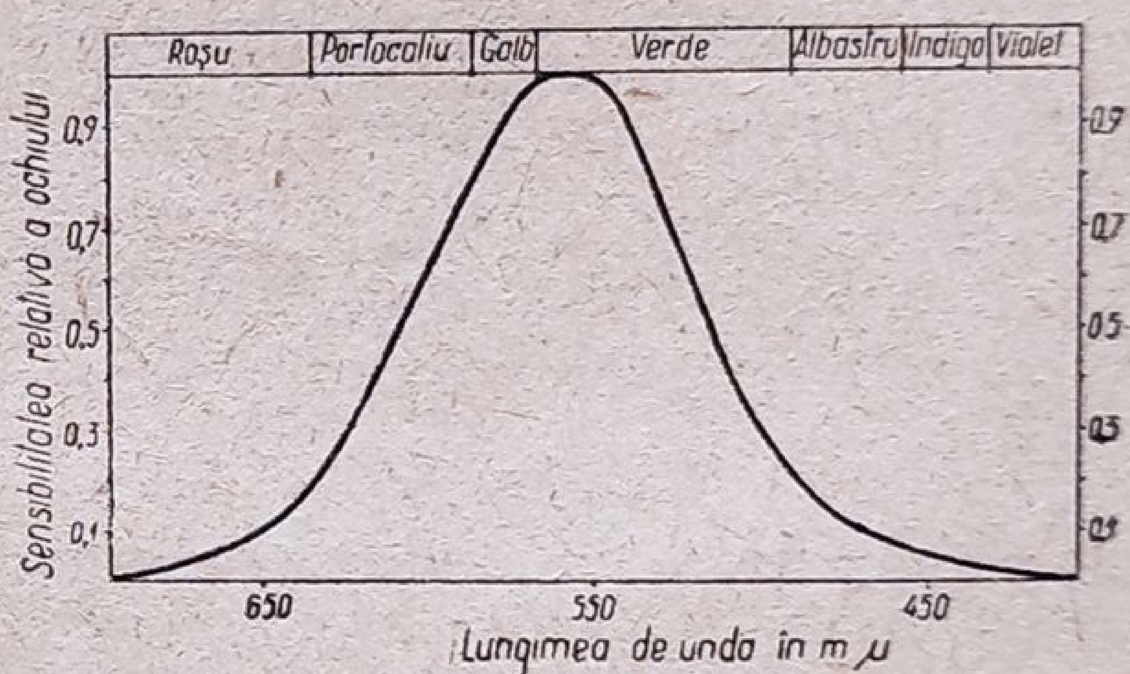


Fig. 339. — Sensibilitatea relativă a ochiului la diferitele culori ale spectrului.

Metalul	Li	Na	K	Rb	Cs
Energia de sublimare	39	26	20	1	19

In stare de vapori, moleculele metalelor alcaline sunt aproape exclusiv monoatomice. Acest lucru este determinat de către stabilitatea mică a moleculelor biatomice respective, ceea ce se vede din comparaţia de mai jos a energiilor de disociere:

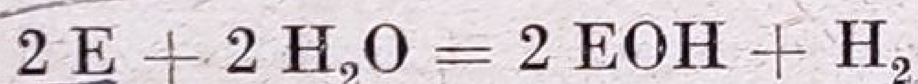
Molecula	Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
Energia de disociere (kcal/mol g)	27	18	13	12	11

Ca şi în cazul halogenilor (VII, § 4), molecula E_2 este cu atât mai stabilă cu cât raza atomică E este mai mică.

Vaporii tuturor metalelor alcaline au o colorație caracteristică : Na roșu-purpuriu ; K albastru-verzui, etc. Soluțiile lor coloidale în unii solvenți organici, au de asemenea o colorație caracteristică. De exemplu, Na în eter se colorează purpuriu-violet până la albastru. Sodiul metalic se disolvă bine în NaCl topită (până la 20% la 850 grade), iar răcirea substanței topite este însoțită de formarea cristalelor de sare gemă colorate albastru. Toate metalele alcaline se disolvă bine în mercur (cel mai greu se disolvă litiul), iar prin ridicarea temperaturii solubilitatea lor se mărește.

13. Dintre metalele alcaline libere, îndeosebi sodiul își găsește o utilizare practică. El este larg folosit în sintezele diferitelor combinații organice și în parte la obținerea unora din derivații acestora. Sub formă de amalgam, el e folosit adesea ca un reducător energic. Litiul a căpătat în ultimul timp o deosebită importanță în industria cauciucului și în metalurgie. S'a verificat în parte faptul că multe din aliajele lui cu alte metale au însușiri mecanice foarte bune. De pildă, adaosul unei sutimi de litiu la plumb mărește cu aproape de trei ori duritatea acestuia, fără să-i micșoreze rezistența lui la încovoiere. Există indicații că un adaos asemănător de cesiu poate îmbunătăți mult însușirile mecanice ale magneziului, apărându-l împotriva coroziunii. Dintre aliajele realizate între metalele alcaline, o oarecare importanță practică o prezintă aliajul KNa, lichid de temperatură obișnuită și folosit uneori la sinteze organice. El se formează ușor când se pun în contact strâns suprafețele curate ale celor două metale — K și Na — (sub un strat de benzină). Este interesant faptul că litiul topit nu poate fi practic amestecat cu alte metale alcaline.

Din punct de vedere chimic, litiul și analogii lui sunt metale foarte active, activitatea lor crescând în mod simțitor dela Li la Cs. In toate combinațiile, metalele alcaline sunt *monovalente*. Situându-se în extrema stângă a șirului tensiunilor, ele reacționează energic cu apa după formula :



$$2\,E + 2\,H_2O = 2\,EOH + H_2$$

In cazul reacției cu Li și Na, degajarea hidrogenului nu este însoțită de autoaprinderea acestuia, la K lucrul acesta se întâmplă, iar la Rb și Cs reacția se produce chiar cu explozie.

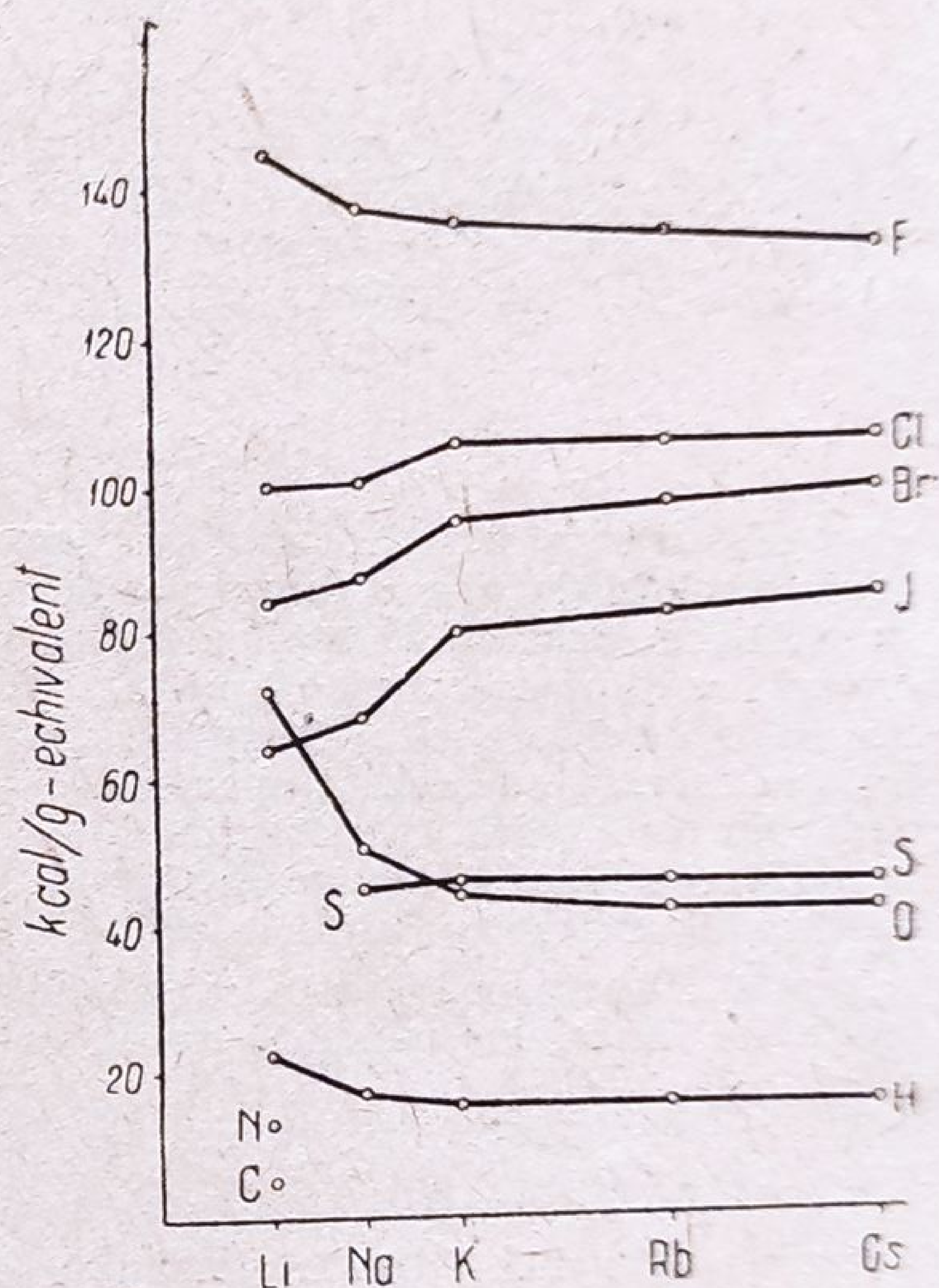


Fig. 340. — Temperatura de formare a compușilor metalelor alcaline.

In contact cu aerul, tăieturile proaspete ale Na și K (într'o măsură mai mică și la Li) se acoperă imediat cu o pojghiță neconsistentă, formată din produsele de oxidare. Din această cauză Na și K se păstrează de obiceiu în petrol. Prin încălzirea Na și K în aer, ele se aprind ușor, iar rubidul și cesiul se aprind dela sine chiar la temperatura obișnuită. La fel se întâmplă cu toate metalele alcaline atunci când sunt introduse într'o atmosferă de fluor sau de clor. Reacția dintre Cs, Rb și K cu bromul lichid este însoțită de o explozie puternică, în timp ce la temperatura obișnuită, Na și Li reacționează numai la suprafață. Reacțiile cu iodul sunt violente numai când au loc la cald. In toate cazurile de reacție cu halogenii rezultă ca produs al acestora sărurile respective (EHal).

Formarea *sulfurilor* (E_2S) prin frecarea metalului alcalin cu pulbere de

sulf este însoțită de explozie. Prin încălzire în atmosferă de hidrogen, litiul și analogii lui formează *hidruri* (EH), care au caracterul unor săruri tipice, la care ionul negativ este hidrogenul (H^-). Dintre metalele alcaline numai litiul se unește direct cu azotul și carbonul. Formarea *azoturii* acestuia (Li_3N) are loc într'o atmosferă de azot chiar la temperaturi obișnuite. Dimpotrivă, *carbura* de litiu (Li_2C_2) poate fi obținută din elementele respective numai prin încălzire. Temperatura de formare a compușilor metalelor alcaline este înfățișată în fig. 340.

14. Corespunzător schimbării intervenite în potențialele de ionizare ale metalelor alcaline, ne-am fi putut aștepta ca în șirul tensiunilor, Cs să fie situat în stânga tuturor celorlalte elemente, iar Li în dreapta. Experiența ne arată că potențialii electrodici (V, § 7, 3) din sărurile topite se transformă într'adevăr în felul acesta. Dimpotrivă, pentru soluțiile sărurilor, potențialul electrodic al litiului este mai ridicat decât acela al potasiului și sodiului, după cum se vede din comparația de mai jos:

Metalul		Cs	Rb	K	Na	Li
Potențialii electrodici (Volți)	în stare topită	−2,9	−2,7	−2,6	−2,4	−2,1
	în soluție	−3,0	−3,0	−2,9	−2,7	−3,0

Valoarea ridicată a potențialului electrodic al litiului în soluție este condiționată de extrem de marea energie de hidratare a ionului pozitiv. Faptul că ionul de Li este mult mai puternic hidratat decât analogii lui, rezultă din comparația mobilității ionilor separați, adică din iuțeala lor de deplasare în soluție (în cm/s 10_4 la 18° și la o cădere de tensiune de 1 volt pe 1 cm) precum urmează:

Li	Na	K	Rb	Cs
3,5	4	6,6	6,8	7,0

După cum se vede, ionul cu o sarcină dată se mișcă în soluție cu atât mai repede, cu cât învelișul său, format din molecule de apă, este mai mic. După cum rezultă din valoarea mobilităților, hidratarea ionilor din rândul Li—Cs se micșorează. Pe seama hidratării ionului E^+ (după schema $E^+ + aqE^+$), ce are loc la electrod, echilibrul $E \rightleftarrows E^+ + \ominus$ trebue însă să se deplaseze spre dreapta și aceasta cu atât mai mult cu cât se hidratează ionul dat. In legătură cu aceasta apare ca o anomalie valoarea superioară a potențialului electrodic (în comparație cu potențialul de ionizare) al litiului în soluție și de asemenea și o anumită echilibrare — determinată în aceste condiții — a potențialului electrodic din celelalte săruri ale metalelor alcaline.

15. Foarte interesante sunt reacțiile reciproce de înlocuire ce intervin în sărurile topite ale metalelor alcaline, ca de exemplu, după formula:



$$KF + Na \rightleftarrows NaF + K.$$

Echilibrul acestor procese constă în înlocuirea metalului alcalin mai puțin activ printr'un altul mai activ. De exemplu pentru reacția de mai sus avem:

$$\frac{[KF]\,[Na]}{[NaF]\,[K]} = 0{,}29.$$

16. Reacția dintre cesiul metalic și oxidul de carbon este însoțită de formarea *carbonilului* de cesiu, cu formula simplă CsCO. Acest compus este un corp solid, galben, insolubil în solvenți organici și care se descompune în apă. In mod analog, compuși asemănători se pot obține pentru rubidiu și potasiu (vezi X, § 1, 38). Din punctul de vedere al compoziției lor, carbonilii de care ne ocupăm trebue considerați, precum se vede, ca săruri respective ale hexaoxibenzolului, $C_6(OE)_6$.

17. Mai există o altă serie de carbonili derivați ai metalelor alcaline (inclusiv natriul și litiul), ce au aceeași formulă simplă, însă probabil structura unor săruri de tipul $E_2C_2O_2$ (vezi XII, § 3, 6). Acești compuși se formează trecându-se CO printr'o soluție, în amoniac

lichid, a metalului alcalin respectiv. Carbonilii $E_2C_2O_2$ sunt explozivi și capabili să se descompună dela sine după schema:



$$2\,E_2C_2O_2 = E_2CO_3 + E_2O + 3\,C.$$

O descompunere de acest fel are loc chiar la temperaturi obișnuite.

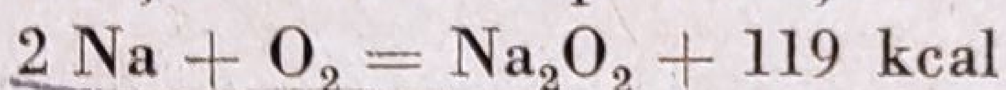
18. Cesiul metalic poate să adiționeze *etilenul*, formând un produs solid de coloare cafenie, cu formula $C_2H_4Cs_2$. Apa descompune acest produs în C_2H_6 și CsOH.

Prin arderea metalelor alcaline în exces de oxigen se formează compuși având următoarea compoziție:

Formula	Li_2O	Na_2O_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
Coloarea compusului	alb	gălbui	galben	galben	galben

Din toate aceste substanțe numai Li_2O este un oxid normal, celelalte arătând a fi compuși *peroxidici*.

Dintre cei din urmă o aplicare practică își găsește aproape exclusiv numai *peroxidul de sodiu* (Na_2O_2). Tehnic el se obține prin arderea sodiului metalic în vase de aluminiu. Reacția se face după ecuația:



$$2\,Na + O_2 = Na_2O_2 + 119\text{ kcal}$$

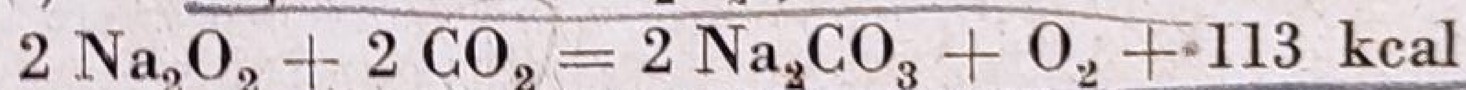
Produsul rezultat reprezintă un praf gălbui, care se topește la 460° fără să se descompună.

Reacția dintre Na_2O_2 și apă este însoțită de o puternică hidroliză după schema:



$$Na_2O_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + H_2O_2$$

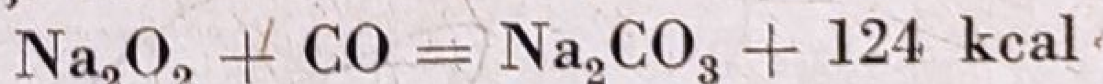
Pe degajarea de H_2O_2 în cursul acestei reacții se bazează utilizarea peroxidului de sodiu la albirea materialelor de origine animală și vegetală (mătasea, lâna, paiele, etc.). Reacția dintre Na_2O_2 și bioxidul de carbon după ecuația:



$$2\,Na_2O_2 + 2\,CO_2 = 2\,Na_2CO_3 + O_2 + 113\text{ kcal}$$

servește ca bază la utilizarea peroxidului de sodiu, ca sursă de oxigen în măștile antigaz, precum și la submarine.

Dintre celelalte reacții ale peroxidului de sodiu este interesant să remarcăm reacția dintre acesta și oxidul de carbon, arătată în ecuația:



$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3 + 124\text{ kcal}$$

Cu substanțele ușor oxidabile (praful de Al, sulful, cărbunele și mulți compuși organici) peroxidul de sodiu reacționează atât de energic, încât explozia poate avea loc numai prin simpla lor atingere.

19. Descompunerea termică a peroxidului de sodiu începe să se observe aproximativ la 600°. La reacția dintre apă și Na_2O_2 se produce o încălzire puternică care determină formarea hidratului $Na_2O_2 \cdot 8\,H_2O$, care se poate separa sub formă de cristale incolore, ușor fuzibile. Se cunosc de asemenea compușii cristalini $Na_2O_2 \cdot 2\,H_2O_2 \cdot 4\,H_2O$, ce pierd ușor apa, dacă sunt păstrați într'un uscător cu acid sulfuric. Compușii analogi de potasiu cristalizează fără apă. Ambele substanțe se pot obține prin tratarea hidraților respectivi cu apă oxigenată, răcindu-se apoi soluțiile.

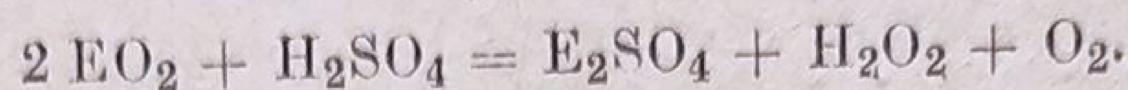
Printr'o tratare atentă a Na_2O_2 cu alcool după reacția $Na_2O_2 + C_2H_5OH = C_2H_5ONa + NaO_2H$, se formează o pulbere albă de formula NaO_2H, care în parte poate fi privită ca o sare acidă a apei oxigenate. Această substanță cedează oxigenul mai ușor decât Na_2O_2.

20. Peroxidul de sodiu curat sau cu diferite adaosuri (de pildă clorură de var cu un amestec de săruri de Ni sau Cu), poartă denumirea tehnică de „*oxilit*". Amestecurile

din preparatele denumite oxiliți sunt potrivite pentru obținerea oxigenului, pe care-l degajă direct sub acțiunea apei. Oxilitul, presat în cuburi mici, poate fi folosit la obținerea unui curent constant de oxigen în aparatul Kipp.

21. Prin arderea litiului într'un curent de oxigen, odată cu Li_2O se formează și mici cantități de *peroxid de litiu* Li_2O_2. In stare curată, Li_2O_2 se poate obține prin acțiunea H_2O_2 asupra unei soluții saturate de LiOH la 95°. Presiunea oxigenului asupra Li_2O_2 atinge valoarea de o atmosferă, la o temperatură de numai 195°.

22. Superoxizii de K, Rb și Cs, care corespund formulei EO_2, reprezintă substanțe solide delicvescente, care se topesc la 380°, respectiv 412°, 432°. Față de substanțele capabile de a se oxida, ei funcționează ca niște oxidanți energici, iar reacțiile sunt uneori însoțite de o explozie puternică. Cu acizii diluați, reacția se desfășoară după schema :



$$2\,EO_2 + H_2SO_4 = E_2SO_4 + H_2O_2 + O_2.$$

Peroxidul de potasiu (KO_2) se introduce adesea în compoziția oxilitului. Reacția acestuia cu bioxidul de carbon are loc în acest caz după ecuația :



$$Na_2O_2 + 2\,KO_2 + 2\,CO_2 = Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2\,O_2$$

adică bioxidul de carbon este înlocuit de un volum egal de oxigen.

23. Pe lângă peroxizii de tipul EO_2 pentru K, Rb și Cs se cunosc de asemenea și derivații de oxidare, de tip E_2O_2 și E_2O_3. Și unii și alții se formează parțial la arderea metalelor respective în aer. Intr'o formă mai mult sau mai puțin pură, ei pot fi separați prin oxidarea soluției albastre de K, Rb sau Cs cu oxigen gazos în amoniac lichid. In funcție de durata reacției se formează bioxizi de forma E_2O_2, E_2O_3 sau EO_2.

In ce privește culoarea compușilor oxigenați ai metalelor alcaline, există în literatura de specialitate indicații contradictorii. Vedem că bioxizii E_2O_2 sunt colorați palid în diferite nuanțe de galben sau roz, în timp ce produșii ce corespund compoziției E_2O_3 au o colorație cafenie închisă. Punctele de fuziune ale compușilor oxigenați ai K, Rb și Cs se găsesc în intervalul dintre 380—600°. Ele cresc la trecerea dela K—Rb—Cs precum și pe măsura micșorării conținutului de oxigen în peroxid. Aceeași normă se păstrează de obiceiu și în stabilitatea termică a compușilor, despre care am vorbit.

24. Afară de compușii oxigenați ai metalelor alcaline de mai sus, se mai cunosc pentru K, Rb și Cs și alți produși de adiție ai oxigenului molecular la hidrații oxizilor (așa zisele săruri „ozonoacide"), care au compoziția apropiată de formula $2\,EOH \cdot O_2$. Aceste substanțe se formează la suprafața hidroxizilor solizi peste care trece un curent de ozon ; ele apar sub forma unui strat roșu portocaliu. Proaspăt preparate, ele reacționează cu apa, eliberând oxigen gazos, fără formare de apă oxigenată. Prin aceasta se demonstrează structura acestor compuși ca fiind diferită de aceea a peroxizilor. Prin păstrare, sărurile „ozonoacide" capătă o coloare mai palidă (mai ales la încălzire), iar în produsele rezultate prin reacție cu apa apare peroxidul de hidrogen. Rezultă deci că în timpul păstrării are loc o trecere a sărurilor „ozonoacide" în peroxizii obișnuiți sau în hidrații lor.

Oxizii normali ai metalelor alcaline, cu excepția Li_2O, pot fi obținuți numai indirect (de exemplu prin încălzirea peroxizilor metalul respectiv). Toți aceștia sunt corpuri solide și coloarea lor se schimbă dela Li la Cs, trecând dela alb la portocaliu :

Oxizii	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Coloarea	alb	alb	alb	galben	portocaliu

Oxidul de litiu se hidratează relativ încet. Dimpotrivă oxizii celorlalte metale alcaline reacționează cu apa foarte energic. Reacția se face în toate cazurile după schema $E_2O + H_2O = 2\,EOH$ și este însoțită de degajarea unor mari cantități de căldură. Oxizii metalelor alcaline nu au încă o aplicație practică directă.

25. Oxidul de litiu pur se poate obține cel mai ușor prin încălzirea Li_2O_2 în aer până la 300°. Obținerea celorlalți oxizi ai metalelor alcaline în stare pură reprezintă o pro-

blemă foarte grea. Pentru oxidul de sodiu dă rezultate bune reacția dintre NaN_3 și $NaNO_3$, efectuată sub vacuum, după ecuația:



$$5\,NaN_3 + NaNO_3 = 3\,Na_2O + 8\,N_2$$

Este posibil ca această metodă să se poată aplica și în cazul altor metale alcaline.

26. Punctul de topire a Li_2O se află la peste 1700°. Oxizii celorlalte metale alcaline sunt desigur mai ușor fuzibili. Pe linia Li—Cs crește instabilitatea oxizilor și se micșorează stabilitatea lor termică. Astfel Cs_2O se evaporează vizibil la aproximativ 550°, la temperaturi mai înalte începe să aibă loc însă descompunerea în metal și în peroxid de cesiu. O reacție interesantă este aceea dintre oxizii de Rb și Cs și hidrogen care, prin încălzire, duce la formarea unui hidrat al oxidului și a unei hidruri.

Hidroxizii (EOH) metalelor alcaline reprezintă substanțe incolore, foarte higroscopice și care au o acțiune puternică de coroziune asupra majorității metalelor cu care vin în contact.

Din această cauză sunt adesea denumiți în practică *baze caustice.* Toți hidroxizii metalelor alcaline sunt relativ ușor fuzibili și printr'o încălzire puternică se volatilizează fără a se descompune (afară de LiOH care pierde apa). In stare topită bazele caustice produc o eroziune puternică asupra vaselor de sticlă, porțelan și platină (în prezența aerului). De aceea, pentru topirea lor se folosesc vase de argint, nichel sau fier.

In apă (și în alcool) hidroxizii metalelor alcaline se disolvă foarte bine, degajând mari cantități de căldură. Ceva mai greu decât celelalte se disolvă LiOH. Disolvați în apă, hidroxizii metalelor alcaline disociază aproape total în ioni E și OH′. Deoarece această disociere se produce într'o măsură mai mare decât la hidroxizii tuturor celorlalte elemente, *bazele caustice sunt cele mai puternice.*

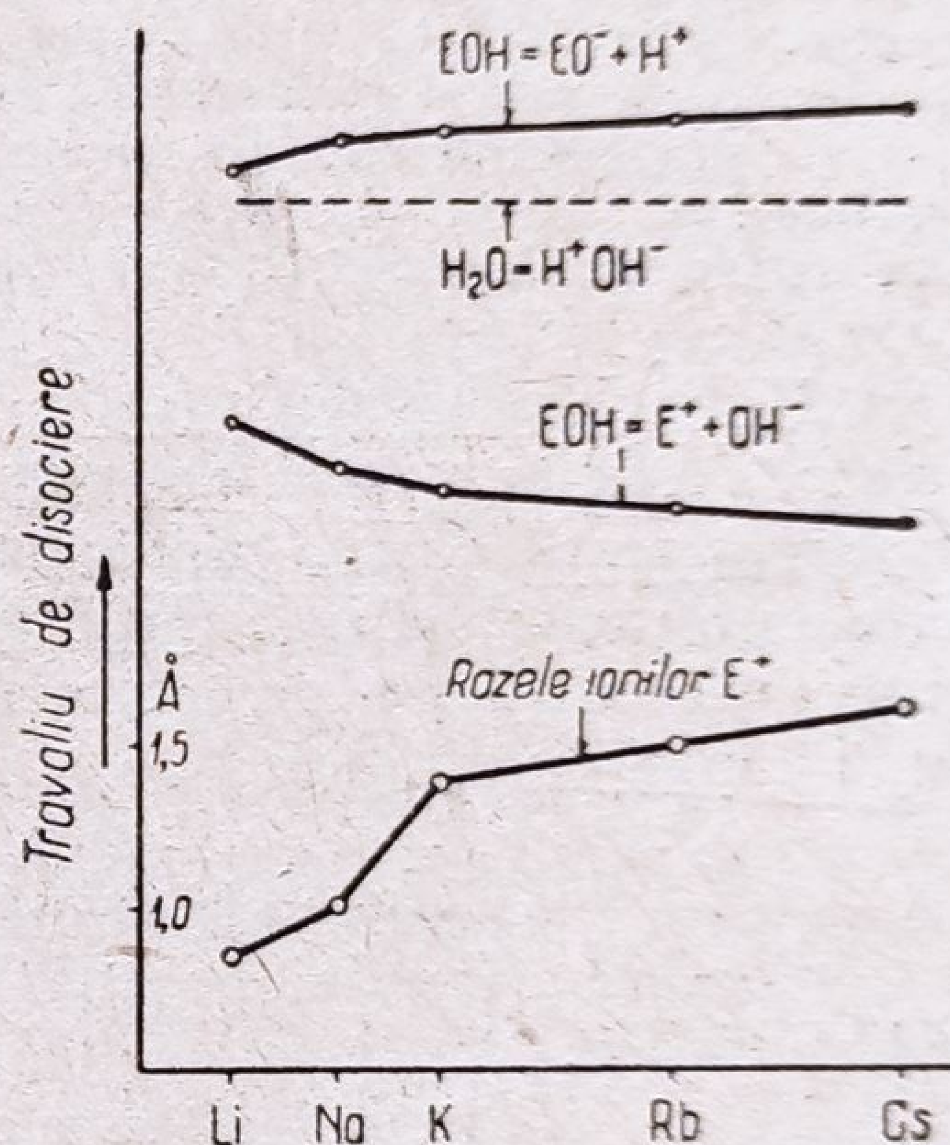


Fig. 341. — Travaliile de disociere la hidroxizii alcalini.

27. Plecând dela razele ionilor E+, Kossel a calculat teoretic, cu aproximație, energia de disociere a hidroxizilor de tip bazic și acid (V, § 5). După cum se vede din rezultatele arătate schematic în fig. 341, travaliul de disociere a EOH de tip acid este mai mare decât chiar la apă. Vedem că o disociere de acest fel nu poate avea loc în mod practic într'o soluție, dimpotrivă disocierea de tip alcalin se efectuează mult mai bine decât la apă, iar prin mărirea razei la E+ ea devine și mai ușoară. De aceea pe linia Li—Cs caracterul bazic al hidroxizilor se accentuează oarecum.

28. Tabela comparativă de mai jos înfățișează unele proprietăți ale hidroxizilor metalelor alcaline exprimate numeric:

Substanța	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Greutatea specifică	2,5	2,1	2,0	3,2	3,7
Temperatura de topire (°C)	450	328	360	300	275
Temperatura de formare (din E_2O) kcal/mol	11,2	18,0	21,7	25,7	25,0
Temperatura de disolvare (kcal/mol)	4,7	10,1	12,9	14,4	16,5
Solubilitatea în apă (mol/litru) la 15°	5,3	26,4	19,1	17,9	25,8
la 30°	5,4	29,8	22,6	16,9	20,2

Contrar hidroxizilor celorlalte elemente, NaOH și analogii acestuia nu eliberează apa nici prin încălzire până la temperaturi de fierbere destul de înalte (NaOH — 1388°, KOH — 1324°). Excepție face LiOH care începe să piardă apa chiar pe la 500°. LiOH și NaOH se separă din soluții în condiții obișnuite cu o moleculă de apă de cristalizare, iar KOH cu două.

29. In procesele industriale se întâmplă adesea să avem de a face cu soluții de NaOH și KOH în apă, ale căror concentrații se exprimă uneori în procente de greutate sau după greutatea specifică a soluției. Spre a avea posibilitatea de a recalcula repede (destul de brut de altfel) unele valori, este util să ținem minte, între altele, că la aceste soluții, primele două cifre zecimale ale greutății specifice corespund aproximativ conținutului în procente precum urmează:

Conținutul în procente .	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Greutatea specifică NaOH	1,055	1,11	1,17	1,22	1,28	1,33	1,38	1,43	1,48	1,53
Greutatea specifică KOH	1,045	1,09	1,14	1,19	1,24	1,29	1,34	1,40	1,46	1,51

30. Sub acțiunea bazelor caustice pielea corpului omenesc se umflă tare, devine lunecoasă și se acoperă cu o membrană mucoasă; la o acțiune de durată mai lungă se produc arsuri adânci și foarte dureroase. Bazele ce ar cădea din greșeală pe mâinile sau hainele noastre, trebue imediat spălate cu apă, udându-se apoi locul respectiv cu o soluție diluată din orice fel de acid și spălând apoi din nou cu apă. Materialele care sunt confecționate din fibre de proveniență animală se distrug repede sub acțiunea alcalilor, pe când fibrele vegetale sunt, în comparație cu cele animale, mai rezistente. (Dimpotrivă, acizii distrug mai repede fibrele vegetale decât pe cele animale).

Hidroxidul de sodiu (sodă caustică) se utilizează în cantități enorme în cele mai diferite ramuri ale industriei. Producția anuală mondială de sodă caustică reprezintă câteva milioane de tone, din care cea mai mare parte se obține prin electroliza soluțiilor de NaCl. Actualmente se folosește mult mai puțin procedeul de descompunere dintre carbonatul de sodă și varul stins după ecuația:



$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2\,NaOH$$

Conform planului pe 1950 s'au produs în U. R. S. S., 390.000 tone sodă caustică.

Dintre hidroxizii altor metale alcaline, numai KOH (potasa caustică) are o utilizare practică. In tehnică aceasta se produce exclusiv prin electroliza soluțiilor de KCl. NaOH și KOH sunt reactivii cei mai des întrebuințați și se găsesc în toate laboratoarele de chimie.

31. Electroliza soluțiilor de NaCl (și KCl) este unul dintre procesele de bază ale industriei chimice, deoarece duce la obținerea simultană a bazelor caustice și a clorului liber, care sunt substanțe foarte prețioase în tehnică. Ca produs auxiliar se obține de asemenea și hidrogen.

Condiția esențială pentru ca instalația de electroliză să lucreze bine, este de a se înlătura posibilitatea unei reacții suplimentare între produsele ce se obțin (soda caustică și clorul); aceasta se poate realiza prin amestecarea lichidului anodic și catodic. In metoda diafragmei care se utilizează foarte des (fig. 342), spațiul anodic se desparte de cel catodic printr'o diafragmă *D* confecționată din ciment simplu sau carton de asbest. Anodul *A* se confecționează din grafit, iar catodul *K* este făcut dintr'o rețea de fier. In procesul de electroliză, soluția de hipoclorit de sodiu se aduce continuu în spațiul anodic, iar din cel catodic se varsă mereu amestecul de hipoclorit și alcalii. Prin încălzirea hipocloritului, clorura cristalizează, iar baza rămâne în soluție. Soluția obținută se încălzește în cazane de fier, iar după aceasta reziduurile uscate se topesc și se toarnă în forme.

32. In fig. 343 este reprezentată schematic baia Swenson (1936), care este instalația cea mai perfecționată din punct de vedere tehnic și care este utilizată pentru electroliza soluției de NaCl după așa numita *metodă a mercurului*.

Spațiul catodic *K* din această instalație este complet izolat de cel anodic *A* prin despărțituri laterale compacte, având un strat de mercur întins pe o placă subțire confecționată dintr'un material poros *B*. Anodul este format din electrozii de grafit *g*, iar catodul este însuși stratul de mercur și un electrod auxiliar din fier *J*. In procesul de electroliză clorul, care se găsește în spațiul anodic al soluției de NaCl, se degajează la anozii *g*, iar cationii se descarcă în mercur formând un amalgam de sodiu. Deoarece amalgamul are o greutate specifică mai mică decât mercurul însuși, el plutește la suprafața stratului, reacționează cu apa ce umple spațiul catodic, formează soda caustică și degajează hidrogenul (la electrodul *J*). Soda caustică obținută prin această metodă se remarcă printr'un grad înalt de puritate.

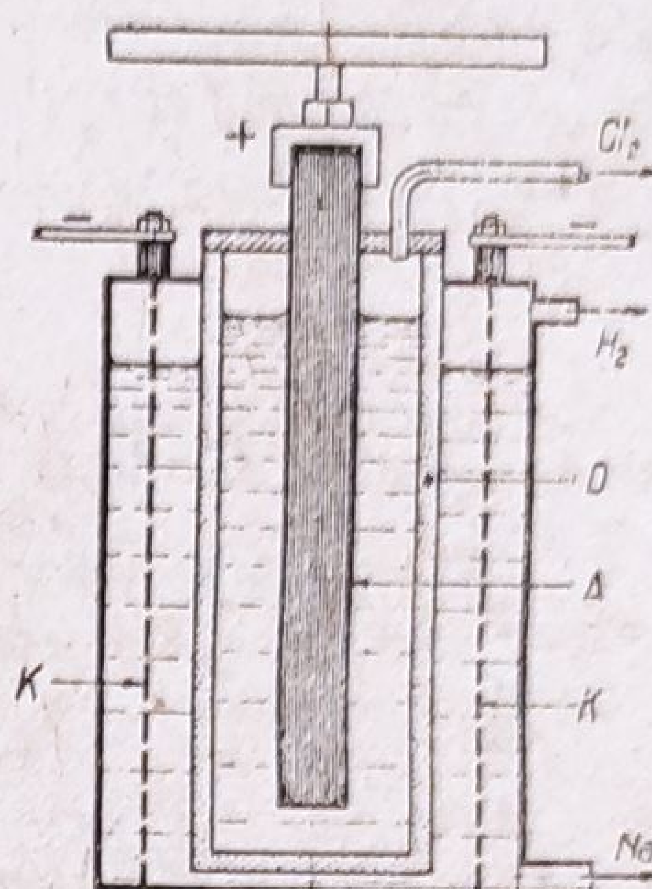


Fig. 342. — Schema instalației pentru electroliza soluției de NaCl după metoda diafragmei.

Ionii metalelor alcaline (E) sunt incolori. Aproape toate *sărurile* pe care le formează cu acizii obișnuiți sunt ușor solubile în apă. Spre deosebire de sărurile de K, Rb și Cs care se separă fără apă de cristalizare, sărurile litiului formează, cristale hidratate, ceea ce este foarte caracteristic. In această privință sodiul ocupă locul de mijloc. Sărurile metalelor alcaline și cele ale acizilor slabi, în soluție, dau din cauza hidrolizei o reacție bazică puternică. Combinațiile complexe cu ionul metalelor alcaline, având însușirea de a forma mai multe feluri de săruri, sunt cunoscute exclusiv pentru litiu. Dimpotrivă sunt foarte obișnuiți derivații complecși, în care ionii metalului alcalin sunt situați pe sfera exterioară. Mulți dintre complecșii de acest fel diferă între ei prin gradul înalt de stabilitate și care de regulă crește pe linia Li-Cs.

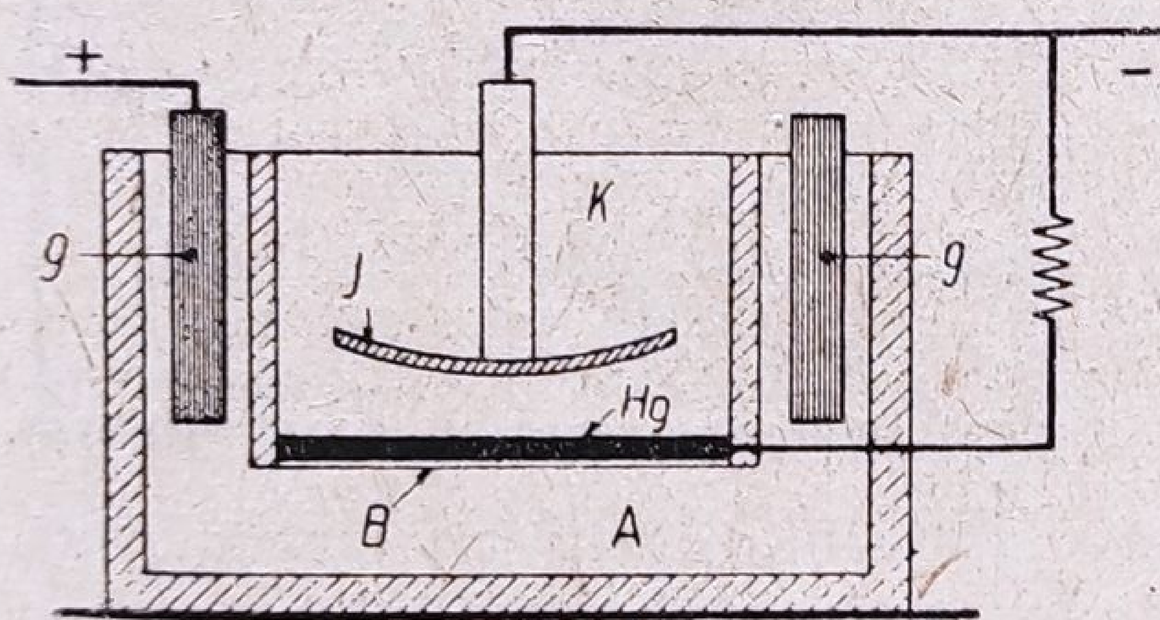


Fig. 343. — Schema băii Swenson.

33. Dintre sărurile de sodiu greu solubile, cea mai importantă din punct de vedere practic, este hexahidroxiantimoniatul de sodiu, $Na[Sb(OH)_6]$, a cărei precipitare servește la identificarea sodiului în chimia analitică. Pentru potasiu, rubidiu și cesiu este caracteristică solubilitatea redusă a percloraților lor.

Sărurile *halogenate* ale elementelor studiate reprezintă substanțe cristaline incolore care, în afară de LiF (și în parte și de NaF), sunt ușor solubile în apă (fig. 344). Dintre ele cea mai mare însemnătate practică o are NaCl. Afară de utilizarea ei în alimentație (de aci denumirea de sare de bucătărie), clorura de sodiu servește ca punct de pornire pentru un șir întreg de industrii chimice: acidul clorhidric, sulfatul (Na_2SO_4), soda, clorul și soda caustică. Afară de aceasta clorura de sodiu se utilizează ca atare într'un mare număr de ramuri industriale (metalurgie, săpun, conserve, piele etc.).

Ca sursă pentru obținerea industrială a NaCl servesc pe de o parte zăcă-

mintele naturale de sare, iar pe de altă parte mările şi lacurile sărate. (In U. R. S. S., Bascunceac ş. a.). Din zăcămintele de sare gemă, aceasta se extrage pur şi simplu prin tăiere şi apoi se fărâmiţează. Sarea de acest fel este adeseori atât de curată, încât poate fi folosită direct în hrană, fără să sufere o prealabilă purificare. Din mări şi lacuri sărate NaCl se extrage prin vaporizarea apei sub acţiunea soarelui sau prin îngheţarea repetată a acesteia. Ceva mai rar se utilizează astăzi procedeul obişnuit în trecut, prin care se extrăgea sare fierbându-se apa cu ajutorul combustibililor. Sarea ce se obţine prin evaporarea apei conţine de obicei amestecuri străine (în special ioni de $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ şi SO_4'') şi se umezeşte în aer umed. Dimpotrivă, sarea de bucătărie pură nu este higroscopică.

34. Dintre ceilalţi compuşi ai halogenurilor cu metalele alcaline, o importanţă colosală o are KCl — baza îngrăşămintelor potasice. Deoarece cristalii de NaCl şi KCl sunt deosebit de transparenţi pentru razele infraroşii (fig. 346), ei se utilizează la construcţia unora

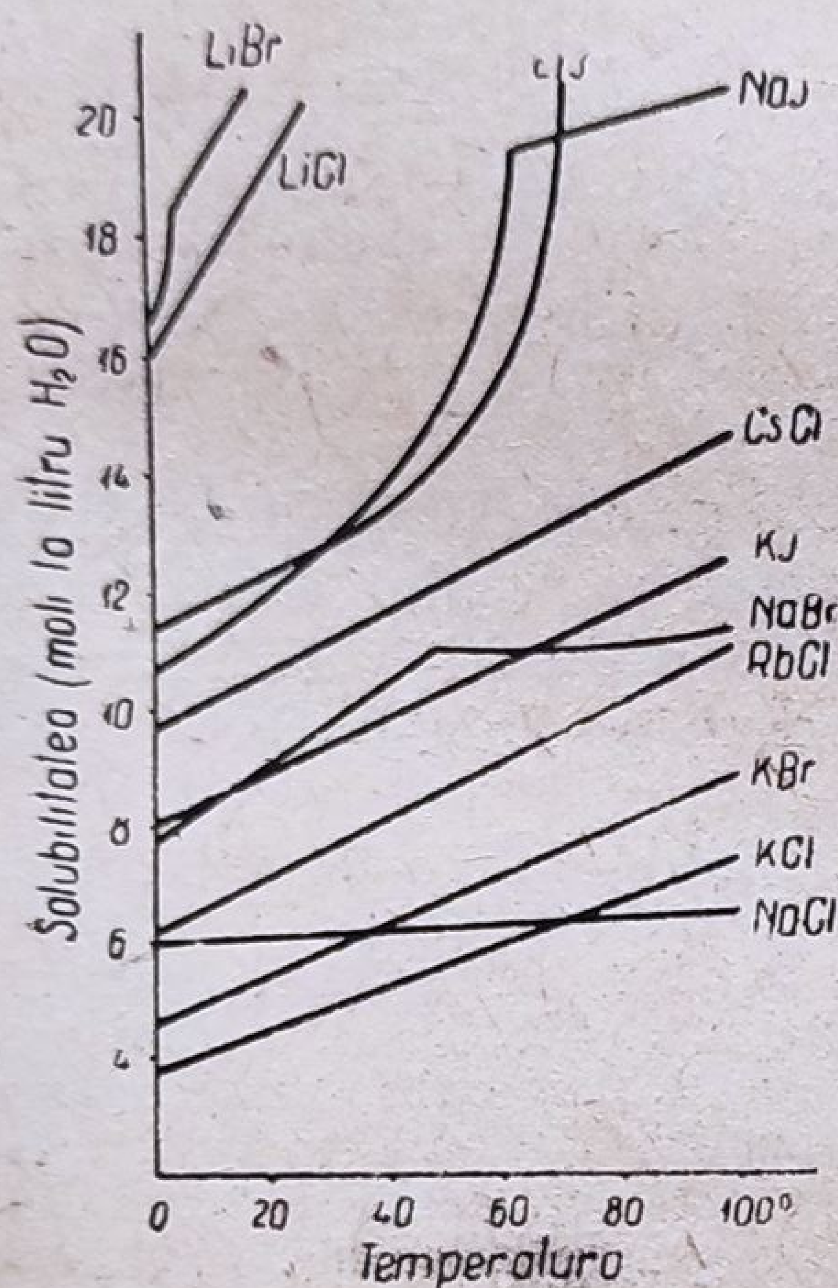


Fig. 344. — Solubilitatea halogenurilor metalelor alcaline.



Fig. 345. — Fierberea sării (gravură din anul 1556).

din aparatele optice. Fluorura de sodiu începe să fie utilizată în cantităţi mari la impregnarea lemnului (traversele de cale ferată, etc.), pentru protejarea lemnului împotriva putrezirii. Rezultatele obţinute sunt atât de bune, încât NaF înlătură toate celelalte substanţe utilizate până acum în acest scop. NaF se utilizează pe larg şi în lupta împotriva factorilor care dăunează agriculturii. Sărurile bromice şi iodice de Na, K şi Rb îşi găsesc o aplicare în medicină (adesea ele sunt greşit numite ,,brom'', ,,iod alb'' etc.). Sărurile respective de cesiu sunt vădit otrăvitoare şi folosesc doar la tratamentul unor boli de piele. Sărurile de litiu se utilizează în fotografie, pirotehnie, la sudarea aluminiului, la prepararea apelor minerale artificiale şi în medicină.

35. Majoritatea sărurilor halogenurilor cu metalele alcaline cristalizează după tipul NaCl. Excepţii sunt CsCl, CsBr şi CsJ, pentru care este caracteristic sistemul cubic

centrat (fig. 304). Temperaturile de fuziune și fierbere ale halogenurilor alcaline, precum și datele referitoare la solubilitatea lor, sunt arătate în tabelele comparative de mai jos:

Punctele de fuziune (numerele din stânga) *și de fierbere* (cele din dreapta)

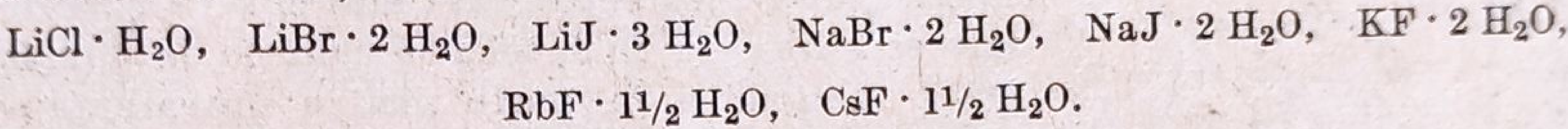
	Li		Na		K		Rb		Cs	
F	842	1676	995	1702	846	1505	775	1410	684	1251
Cl	606	1382	800	1454	768	1417	717	1383	626	1303
Br	549	1310	740	1393	728	1376	681	1350	627	1300
J	453	1170	661	1300	682	1330	642	1305	621	1280

Solubilitatea în apă

(moli la litru de H_2O în condiții obișnuite, la aproximativ 18°)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,1	1,1	15,9	12,5	24,2
Cl	18,6	5,8	4,5	7,2	10,9
Br	20,3	8,6	5,4	6,5	5,6
J	12,2	11,8	8,6	7,2	2,8

Majoritatea sărurilor halogenate ale metalelor alcaline se separă din soluții fără a păstra apa. Fac excepție sărurile mai jos arătate, care se separă în condiții obișnuite sub formă de hidrați cristalini, având următoarea compoziție:



$LiCl \cdot H_2O$, $LiBr \cdot 2\,H_2O$, $LiJ \cdot 3\,H_2O$, $NaBr \cdot 2\,H_2O$, $NaJ \cdot 2\,H_2O$, $KF \cdot 2\,H_2O$,

$RbF \cdot 1^1/_2\,H_2O$, $CsF \cdot 1^1/_2\,H_2O$.

Sub + 15° poate fi precipitată și clorura de sodiu sub formă de hidrat cristalin $NaCl \cdot H_2O$

36. Prin topirea laolaltă a două halogenuri alcaline oarecare, având ioni deosebiți, are loc un schimb de ioni după schema:



$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX.$$

Analiza Röntgen a unor asemenea amestecuri în topire, arată că echilibrul se deplasează în acea direcție, care corespunde formării perechilor de săruri din ionii cei mai mici, pe de o parte și din ionii cei mai mari de cealaltă parte. Sistemul NaCl + RbJ se arată mai stabil decât sistemul NaJ + RbCl. O astfel de tendință a proceselor poate să fie explicată și pe baze teoretice (Necrasov și Bocivar, 1940).

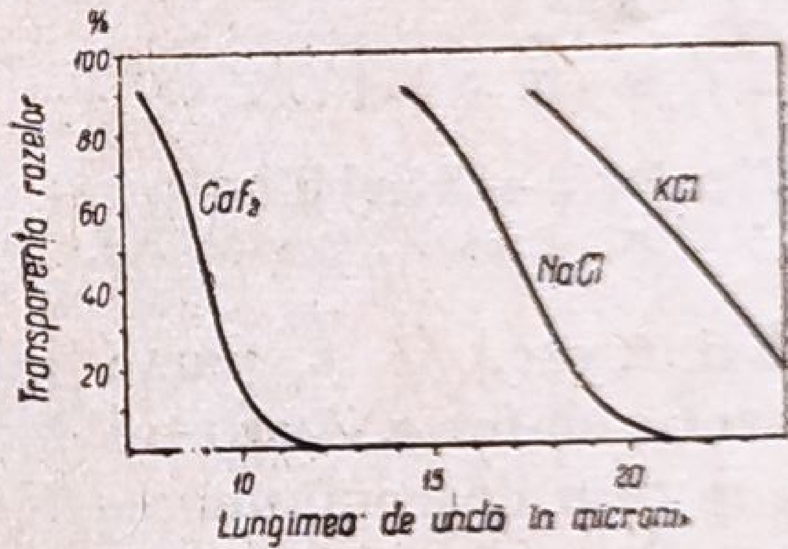


Fig. 346. — Transparența în domeniul infraroșu.

37. Derivați interesanți ai metalelor alcaline (precum și ai amoniului) sunt și *polihalogenurile* cu formula generală $M[Hal(Hal_2)x]$ ce reprezintă compușii complecși cu ionul unui halogen oarecare sau a altuia drept atom central, precum și un număr întreg ($x = 1...4$) de molecule de halogeni liberi, situați pe sfera interioară. După cum am observat mai sus (VII, § 4, 11), formarea anionilor complecși de felul acesta are loc în cazul reacției dintre halogenul liber (afară de fluor) și ionul halogenului ce se găsește în soluție. Ca exemplu poate servi soluția folosită adesea în practica chimică și anume aceea când J_2 se disolvă într'o soluție de KJ în apă, aceasta bazându-se pe formarea ionilor complecși de J'_3

Din cauza instabilității lor, *policlorurile* n'au putut fi separate în stare liberă. Dimpotrivă, *polibromurile* și *poliiodurile*, precum și multe *amestecuri* de polihalogenuri ce conțin simultan halogeni diferiți, au fost destul de bine studiate. Pentru a caracteriza dependența

stabilității lor față de natura atomului central, comparăm mai jos constantele nestabilității ionilor de tipul HJ_{-3} în soluție apoasă la 25°:

$$\frac{[Hal^-]\,[J_2]}{[HalJ_2^-]} = K \quad \begin{array}{lccc} Hal \;.\;.\;.\;. & Cl & Br & J \\ K \;.\;.\;.\;.\;. & 6\cdot10^{-1} & 8\cdot10^{-2} & 1\cdot10^{-3} \end{array}$$

Pe linia Li—Cs solubilitatea polihalogenurilor în apă se micșorează, iar stabilitatea lor crește. Cel mai stabil dintre ionii polihalogenați este JCl'_4 ale cărui săruri galbene pot fi obținute (prin acțiunea iodului asupra soluțiilor clorhidrice ale clorurilor corespunzătoare)pentru toate metalele alcaline. In ceea ce privește stabilitatea tipului Hal'_3 se cunosc în stare solidă numai sărurile de $Rb^{\cdot}$ și $Cs^{\cdot}$ (precum și $NH^{\cdot}_4$) Coloarea acestor compuși se schimbă în funcție de preponderența Cl, Br sau J în conținutul lor, variind dela galben aprins, roșu-gălbui până aproape de negru.

Prin păstrare la aer, polihalogenurile se descompun încetul cu încetul, cu punerea în libertate a halogenului. Această descompunere se efectuează și mai rapid prin încălzire sau prin contact direct cu un lichid în care halogenul liber este bine disolvat etc. In cazul unui amestec de polihalogenuri, descompunerea se desfășoară astfel încât se formează sarea metalului alcalin cu halogenul cel mai activ din punct de vedere chimic. De exemplu, descompunerea $CsJCl_2$ are loc cu formarea CsCl și JCl, descompunerea $KJCl_4$ cu KCl și JCl_3, etc. In acele cazuri, compușii care s'ar fi putut produce între halogeni, au o stabilitate insuficientă; ei se descompun în moleculele respective.

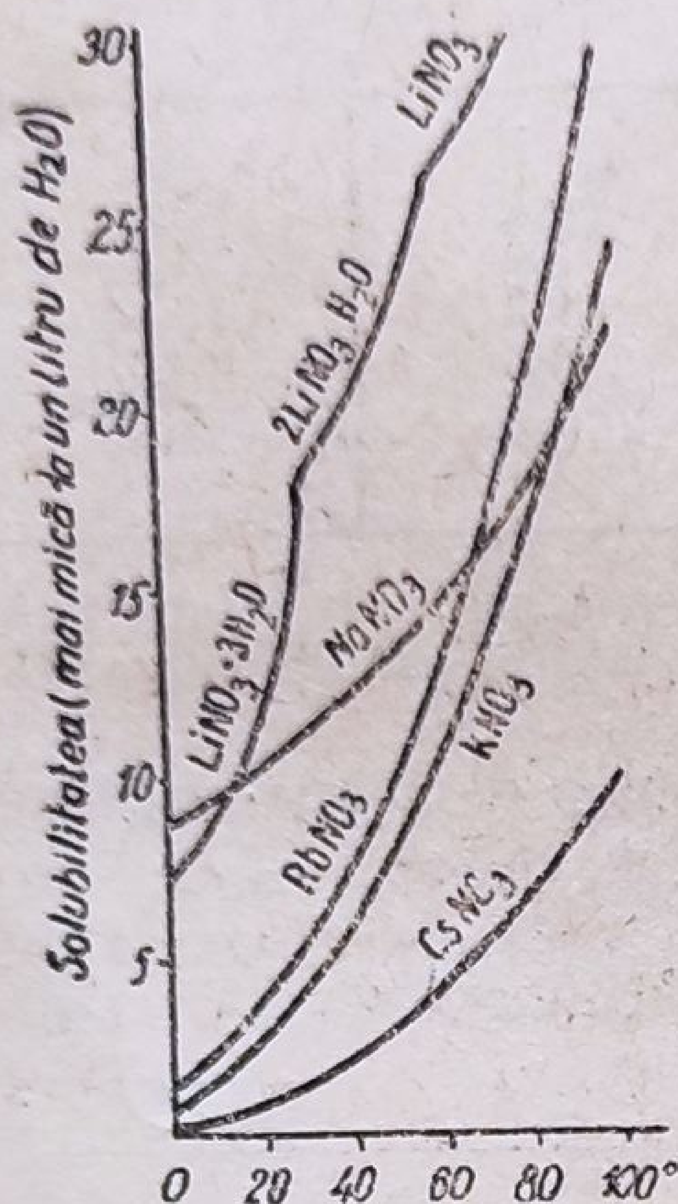


Fig. 347. — Solubilitatea nitraților metalelor alcaline.

Nitrații metalelor alcaline sunt relativ ușor fuzibili și se disolvă bine în apă (fig. 347). Dintre aceștia, o însemnătate practică o are aproape exclusiv $NaNO_3$ (salpetrul de Chili) și KNO_3. Prima sare se utilizează în special în calitate de îngrășământ mineral și în parte pentru prepararea acidului azotic. Nitratul de potasiu intră în compoziția unora dintre îngrășămintele minerale combinate și se utilizează la prepararea prafului de pușcă, la care $NaNO_3$ nu poate fi utilizat, deoarece este higroscopic.

Cea mai mare parte din $NaNO_3$ ce se utilizează, se extrage din zăcăminte naturale (Chili, Egipt, etc.) și o parte mai mică se obține prin reacția dintre sodă și acidul azotic sintetic. Azotatul de potasiu se obține sau pe cale analoagă din K_2CO_3 sau prin descompunerea KCL și $NaNO_3$.

38. Punctele de topire ale nitraților metalelor alcaline sunt comparate mai jos:

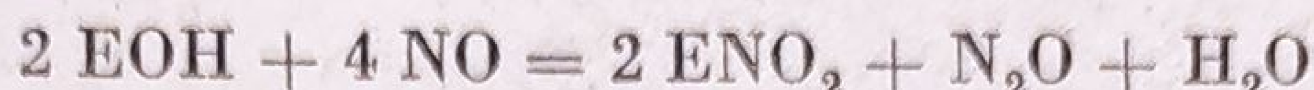
$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	$RbNO_3$	$CsNO_3$
252°	306°	333°	317°	414°

Din fig. 347 se vede că solubilitatea nitraților, în toate cazurile, crește mult prin ridicarea temperaturii. Punctele de frângere de pe curba pentru azotatul de litiu sunt condiționate de solubilitatea diferită a formelor sale hidratate și corespund punctelor de trecere ale uneia dintre aceste forme într'alta (29,6° și 61,1°). Deoarece sărurile azotice ale altor metale alcaline nu formează hidrați cristalizați, curbele solubilității lor nu au asemenea frânturi. Pentru nitrații de K, Rb și Cs, pe lângă sărurile fără apă, se cunosc produși cristalini de adiție ai acidului azotic cu formulele generale $ENO_3\cdot HNO_3$ și $ENO_3\cdot 2\,HNO_3$, care se separă din soluțiile nitraților respectivi și care conțin un mare exces de HNO_3 liber.

39. *Nitriții* metalelor alcaline (ENO_2) reprezintă substanțe cristalizate, incolore

(sau puțin gălbui), ce se descompun în aer și se disolvă foarte ușor în apă. Ei se folosesc în special la sintezele substanțelor organice și în parte în industria alimentară (la prepararea conservelor de carne).

O reacție interesantă este aceea prin care se formează nitriții metalelor alcaline (și alcalino-pământoase) prin acțiunea hidroxizilor lor solizi asupra oxidului de azot, după schema :



$$2\ EOH + 4\ NO = 2\ ENO_2 + N_2O + H_2O$$

Procesul se petrece chiar în condiții normale și viteza lui crește brusc pe linia Li-Cs.

Datorită diacidității acidului carbonic, acesta formează cu metalele alcaline două feluri de săruri — săruri acide ($EHCO_3$) și neutre (E_2CO_3). *Carbonații acizi* (sau *bicarbonații*) se cunosc pentru toate metalele alcaline, afară de Li. Din soluții ei se separă fără apă de cristalizare sub formă de pulberi formate din cristale mici și stabile, în stare uscată, la temperatura obișnuită. Dimpotrivă, prin încălzirea carbonaților acizi ei trec ușor în sărurile lor neutre corespunzătoare acidului carbonic, eliberând apa și CO_2 după schema :



$$2\ EHCO_3 = E_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

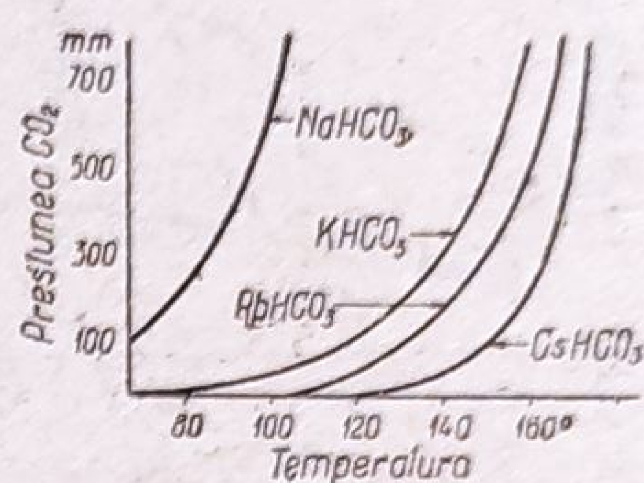
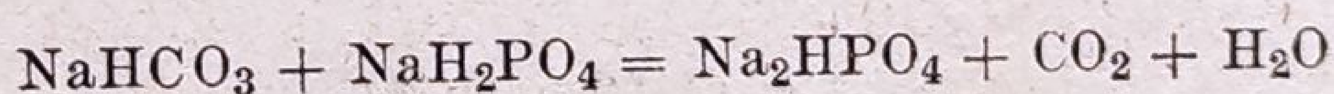


Fig. 348. — Extinderea disocierii bicarbonaților alcalini.

Pe linia Na-Cs, stabilitatea termică a bicarbonaților crește simțitor (fig. 348). Cu excepția $NaHCO_3$, carbonații acizi studiați se disolvă destul de bine. In urma unei hidrolize parțiale soluțiile lor arată o reacție bazică foarte slabă. Prin încălzirea acestor soluții, din ele se degajă CO_2 (conform cu descompunerea pe care am arătat-o mai sus) și reacția devine puternic bazică. In contact cu aerul ce nu conține CO_2, acesta se degajă din soluții chiar la o temperatură obișnuită. O utilizare practică o are în special $NaHCO_3$ (așa numita sodă de bucătărie) care se folosește în medicină, în cofetărie, etc.

40. Carbonatul acid de sodiu pur se poate obține cel mai comod prin acțiunea CO_2 asupra unei soluții de sodă, prin reacția inversă procesului descompunerii ei termice, trecând un curent de bioxid de carbon în soluția saturată de sodă. In scurt timp începe depunerea de $NaHCO_3$.

41. In cofetării și simigerii $NaHCO_3$ se utilizează sub formă de prafuri. Acestea reprezintă în mod obișnuit un amestec de $NaHCO_3$ și o altă sare acidă oarecare, provenită dintr'un acid având o stabilitate termică mai mare (de exemplu NaH_2PO_4). In scopul de a opri reacția prematură dintre aceste două săruri, se adaogă adesea amidon. Prin introducerea prafului de copt în cocă începe reacția după schema următoare :



$$NaHCO_3 + NaH_2PO_4 = Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$$

Carbonații normali ai metalelor alcaline, cu excepția Li_2CO_3, se disolvă bine în apă (fig. 349) și în urma hidrolizei, soluțiile lor dau o reacție bazică puternică. Cea mai răspândită utilizare practică o are *soda* (Na_2CO_3), care este unul dintre produsele de bază ale industriei chimice. In comerț ea se găsește sau în stare anhidră („sodă calcinată)" sau sub formă de cristale hidratate $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ (sodă cristalizată) și care se svântă ușor la aer. Printre principalii consumatori ai sodei se numără industria sticlei, a săpunului, și cea chi-

mică, dar și industria textilă, fabricile de hârtie, etc., consumă cantități importante.

Soda este deasemenea folosită la micșorarea acidității apelor naturale, la spălatul rufelor, etc. Producția mondială anuală de sodă însumează circa 7 milioane tone. Pe baza planului pe 1950 U. R. S. S. a produs 800.000 tone de sodă.

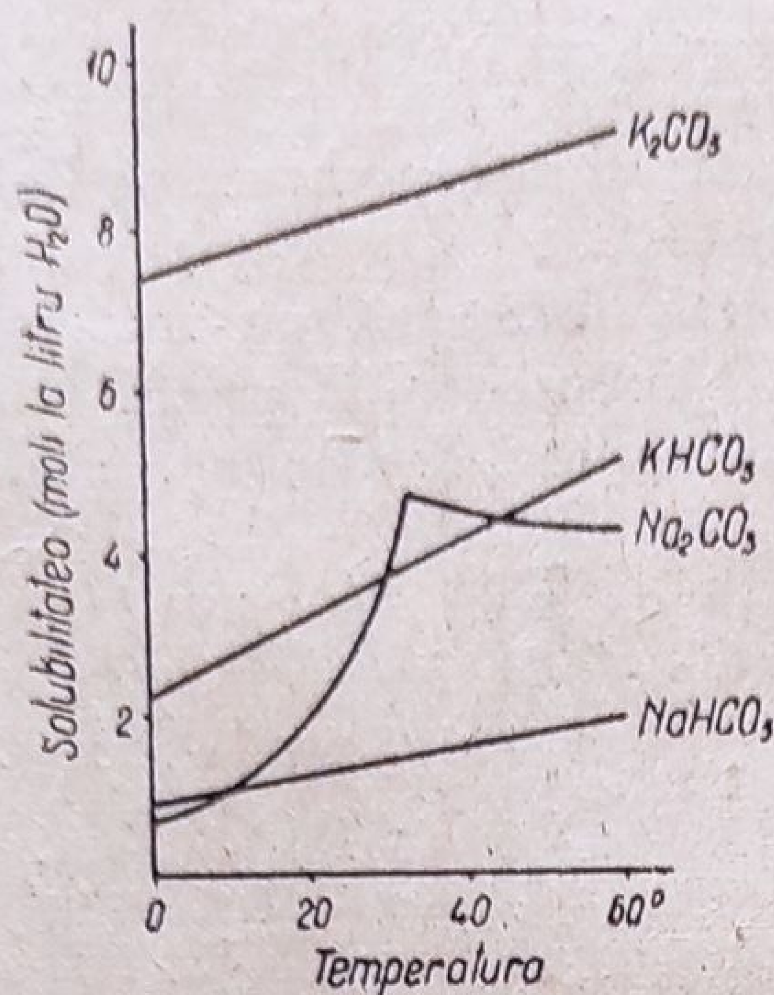
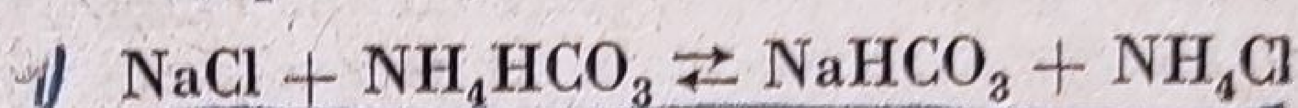


Fig. 349. — Solubilitatea carbonaților de Na și K.

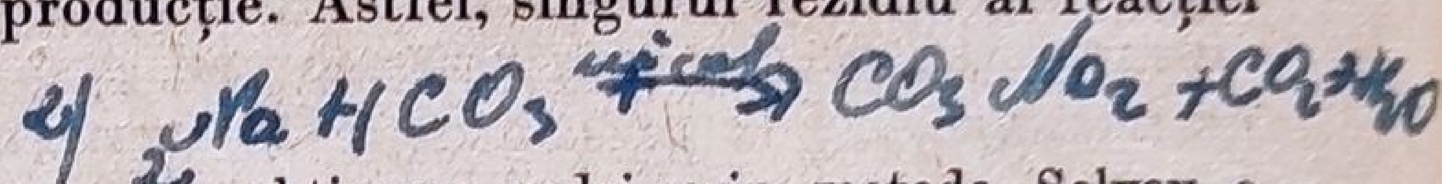
42. Pe lângă faptul că este utilizată direct la spălatul rufelor, soda e folosită ca bază pentru prepararea, în același scop, a unor amestecuri speciale. Prafurile de spălat adesea întrebuințate conțin 88% sodă, 10% hiposulfit și 2% borax.

Un loc deosebit în producția sodei îl deține actualmente metoda Solvay (1863), care se bazează pe reacția următoare :



$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

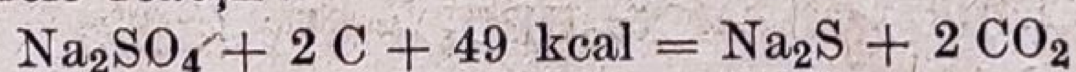
echilibrul acesteia deplasându-se spre dreapta din cauza solubilității reduse a $NaHCO_3$. Practic, soluția concentrată de $NaHCO_3$ e saturată dela început cu amoniac, tratându-se apoi cu bioxid de carbon. $NaHCO_3$ format se filtrează și prin încălzire trece în Na_2CO_3, iar gazul CO_2 se întoarce în producție. Soluția primă care conține NH_4Cl se tratează cu var stins, iar amoniacul degajat e folosit din nou în producție. Astfel, singurul rezidiu al reacției este $CaCl_2$ care rămâne în soluție.



43. Schița instalației industriale pentru obținerea sodei prin metoda Solvay e arătată în fig. 350.

In cuptorul *A* se face arderea pietrei de var : bioxidul de carbon gazos ce se produce trece în turnul de carbonizare *B*, iar CaO este stins cu apă, după care $Ca(OH)_2$ produs se pompează în malaxorul *C*, unde se întâlnește cu NH_4Cl, din care se degajă amoniacul. Acesta trece în coloana *E* și produce o saturație a soluției de NaCl, iar după aceasta se pompează în turnul de carbonizare unde reacționează cu CO_2, formând $NaHCO_3$ și NH_4Cl. Dintre ambele săruri, prima e reținută la filtrul *D*, iar cea de a doua se pompează în malaxor. Astfel se consumă continuu NaCl și piatră de var și se obține $NaHCO_3$ și $CaCl_2$ (ultima sub forma unui deșeu de fabricație).

44. Acolo unde există izvoare naturale de Na_2SO_4, poate fi rentabil un procedeu mai vechiu de fabricație a sodei după *metoda Leblanc* (1791). Aceasta se realizează prin arderea unui amestec de Na_2SO_4, piatră de var și cocs într'un cuptor cu ardere interioară. Au loc următoarele reacții :



$$Na_2SO_4 + 2\,C + 49\ \text{kcal} = Na_2S + 2\,CO_2$$



$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Soda se separă de CaS, care este greu solubilă, prin tratarea cu apă a amestecului disolvat. Deșeul de fabricație CaS poate servi ca produs inițial la obținerea de H_2S și apoi a sulfului. Și mai lesne se poate regenera Na_2SO_4 fără calcar, în locul celei de a doua reacții, mai sus arătate, producându-se saturarea soluției de Na_2S cu bioxid de carbon, când se formează H_2S și $NaHCO_3$, greu solubil în apă. O fabrică mixtă de sodă și sulf lucrează actualmente în U.R.S.S. pe baza sărurilor din Kara-Bogaz-Gola.

45. Soda naturală se întâlnește în apa lacurilor sodice, ce se găsesc în Manciuria și în Siberia de Vest (lacurile Tanatar, Kucernac și altele). Formarea sodei în aceste lacuri

este în legătură cu reducerea, cu ajutorul bacteriilor, a Na_2SO_4 până la Na_2S (VIII, § 2) și trecerea succesivă a acestuia în Na_2CO_3 sub acțiunea apei și a bioxidului de carbon din aer. Hidrogenul sulfurat ce se degajă se combină de obiceiu cu compușii fierului din apă, formând mâlul negru de sulfat de fier. Din lacurile de felul celor de mai sus, soda se obține prin congelări succesive sau prin evaporarea apei.

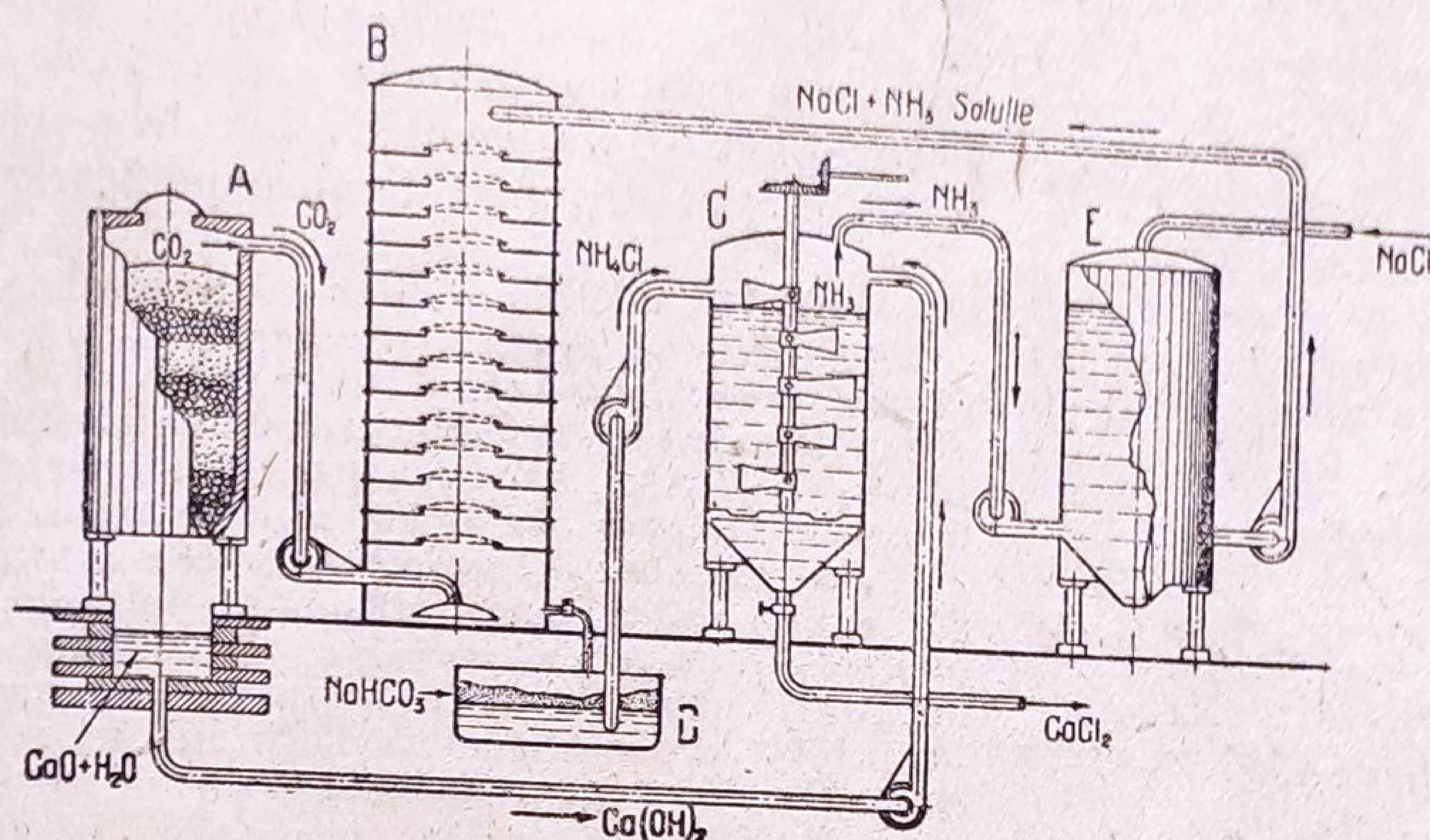


Fig. 350. — Schema de fabricare a sodei după Solvay.

In afară de sodă, industriile utilizează în cantități apreciabile *potasa*, K_2CO_3 (în industria sticlei și a săpunului). In tehnică aceasta se obține, în special sintetic, din KOH și bioxid de carbon. Pentru obținerea potasei se utilizează de asemenea și cenușa de floarea soarelui (conține până la 50% K_2CO_3), deșeurile din industria zahărului și acelea dela prelucrarea lânii oilor. Producția anuală mondială de potasă se cifrează la circa 3 milioane tone.

Carbonatul de litiu se utilizează în medicină la tratamentul reumatismului, podagrei și altor infecțiuni care sunt în legătură cu schimbul normal de substanțe organice din corpul omenesc. Pe lângă aceasta, el este un produs de bază obișnuit pentru obținerea celorlalți compuși ai litiului.

46. Temperaturile de topire a carbonaților metalelor alcaline (într'o atmosferă de bioxid de carbon), sunt destul de înalte:

Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
735°	852°	891°	837°	

Prin încălzirea acestor săruri începe disocierea termică ducând la oxizii metalului și la bioxidul de carbon. După cum se vede din fig. 351, stabilitatea termică a carbonaților crește la trecerea dela Li la K, iar dela K la Cs descrește din nou.

Asemenea carbonaților, *sulfații* metalelor alcaline pot fi acizi ($EHSO_4$) și neutri (E_2SO_4). Și unii și alții sunt ușor solubili în apă. O importanță practică o are în special Na_2SO_4 (care adeseori este numit în tehnică simplu „sulfat") și K_2SO_4, dar în deosebi primul dintre aceste produse. Consumatorul lor principal este industria sticlei. Afară de aceasta, Na_2SO_4 este folosit în industria hârtiei, a pielei, a vopselelor minerale, etc., iar K_2SO_4 ca îngrășământ mineral, la fabricarea alaunilor și în medicină. Hidratul cristalin $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ („mirabilitul"

sau" sarea lui Glauber") se utilizează la vopsirea țesăturilor și în medicină (ca purgativ).

Tehnic Na_2SO_4 și K_2SO_4 se obțin ca produși auxiliari la fabricarea acidului clorhidric din sărurile respective. Sulfatul de sodiu poate fi ușor obținut și din sarea Glauber naturală. Cantități enorme de astfel de săruri se găsesc în apele golfurilor de mare care seacă, și în lacurile sărate care există în număr mare în U.R.S.S. (Kara-Bogaz-Gola, lacul Cuciuk în Siberia de Vest), având depuneri de aproape 2 m grosime.

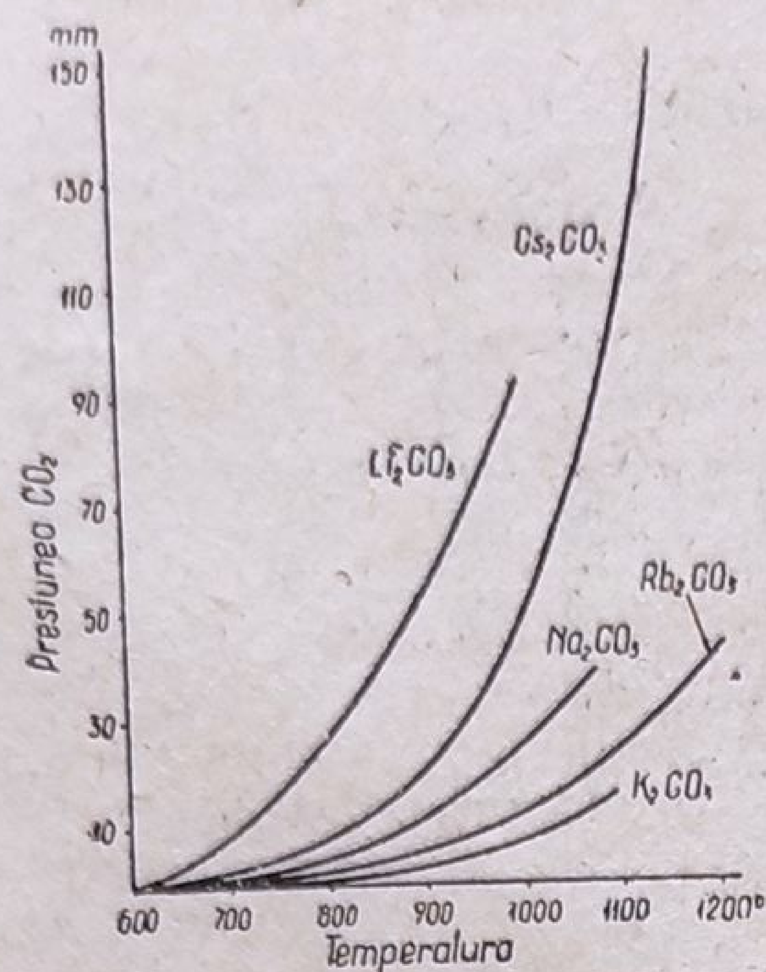


Fig. 351.—Echilibrul disocierii termice a carbonaților alcalini

47. Din soluții, sulfații metalelor alcaline cristalizează de obiceiu fără apă. O excepție esențială o reprezintă sărurile neutre de Li și Na, ce se separă în condiții obișnuite sub formă de hidrați cristalini cu compoziția $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ și $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$. Primul dintre ei este foarte stabil, iar cel de al doilea poate exista doar sub 32,5°, iar peste această temperatură trece într'un sulfat anhidru de sodiu, chiar aflându-se în soluție (vezi punctul de frângere al curbei de solubilitate din fig. 352). După cum se vede din comparația de mai jos a temperaturilor de fuziune, sulfații anhidri ai metalelor alcaline sunt greu fuzibili:

Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
860°	884°	1069°	1074°	1019°

48. Contrar majorității sărurilor de litiu, sulfatul acestuia formează cu sulfații altor metale alcaline săruri mixte și duble. Pentru acestea din urmă se cunosc următoarele forme:
$ELiSO_4$(E = Na, K, NH_4), $Na_3Li(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$, $E_4Li_2(SO_4)_3 \cdot 9\ H_2O$ (E = Na sau K) precum și altele mult mai complexe.

49. *Sulfiții* metalelor alcaline (E_2SO_3) reprezintă substanțe cristalizate, incolore, ușor solubile în apă. La temperaturi obișnuite sărurile de sodiu se separă din soluții cu 7 H_2O (peste 37° fără apă de cristalizare), iar sarea de potasiu cu 2 H_2O. Ambele săruri sunt folosite în industria textilă. Afară de aceasta, Na_2SO_3 se întrebuințează în fotografie și medicină (ca antiseptic). Dintre *bisulfiți* ($EHSO_3$), sarea de sodiu se cunoaște doar în soluție (preparatul din comerț este un amestec între diferiții produși de descompunere și conține în special $Na_2S_2O_5$). Sarea analoagă de potasiu se poate separa sub formă de cristale mari și prin păstrare se descompune încetul cu încetul. E ușor solubilă în apă.

50. *Sulfurile* metalelor alcaline (E_2S) sunt ușor solubile în apă iar soluțiile lor în urma hidrolizei dau o reacție bazică puternică. Sub acțiunea oxigenului din aer, în soluție se produce o oxidare cu formarea tiosulfitului respectiv, de exemplu după ecuația:



$$2\ Na_2S + 2\ O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2\ NaOH.$$

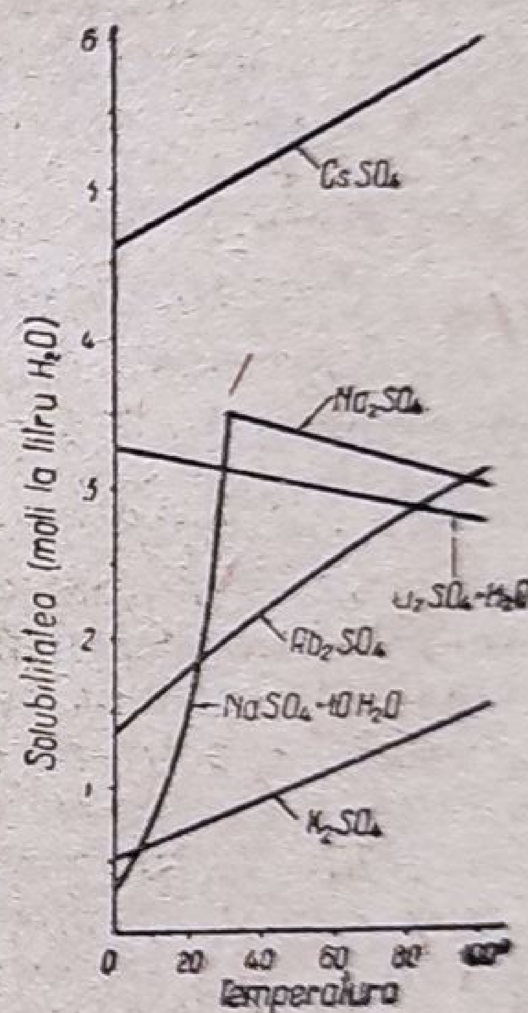


Fig. 352. — Solubilitatea sulfaților metalelor alcaline.

Prin fierberea soluției de sulfuri cu un exces de sulf (sau prin topirea sulfului cu sulfură uscată), se pot obține *polisulfuri*, dintre care pentru K, Rb și Cs s'au separat și studiat toate corpurile din seria E_2S_x până la $x = 6$, pentru sodiu până la $x = 5$ și pentru Li până la $x = 2$.

Dintre sulfurile studiate o importanță practică o au exclusiv derivații sodiului și potasiului, care se separă în mod obișnuit din soluții sub forma de cristale hidratate, având compoziția $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ și $K_2S \cdot 5\ H_2O$. In stare anhidră ei se topesc numai la temperaturi

înalte : (Na_2S la 978°, K_2S la 840°). Sulfura de sodiu se folosește în special la fabricarea coloranților organici și în industria pielei. Ea are și o mare importanță militară, întru cât este unul dintre cei mai des utilizați adsorbanți pentru degazificări. Sulfurile de potasiu își găsesc o utilizare și în medicină (în tratamentul unor boli de piele).

51. Dintre sulfurile acide sau *hidrosulfurile* metalelor alcaline (EHS), cea mai bine studiată este sarea de potasiu. Procedeul cel mai potrivit pentru obținerea ei, constă în saturarea cu hidrogen sulfurat a soluției alcoolice a alcoolatului de potasiu și precipitarea finală a KHS prin adăogare de eter sau benzol. Sulfura acidă de potasiu este o substanță cristalizată, incoloră, ușor solubilă în apă.

52. *Hidrurile* de litiu și analoagele lor (EH) se formează prin trecere de hidrogen uscat deasupra metalului încălzit. Precum s'a arătat, ele sunt formațiuni tipice de săruri ce coțin hidrogen sub formă de ion negativ. După aspectul lor exterior și după majoritatea însușirilor lor fizice, hidrurile metalelor alcaline seamănă foarte mult cu sărurile halogenurilor. Astfel LiH, care a fost studiat mai îndeaproape, formează cristale incolore solide (de forma NaCl), care se topesc în absența aerului la 680°, fără să se descompună. Natura formării hidrurilor de mai sus a fost arătată prin depunerea la anod a hidrogenului, în timpul electrolizei topiturii de LiH.

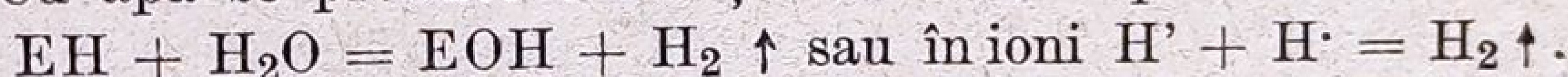
Reacția hidrogenului cu metalele alcaline încălzite, are loc mult mai încet decât cu acele alcalino-pământoase. Pentru o cât mai intensivă folosire a metalelor, este indicat ca ele să fie introduse în reacție în stare de vapori. Ne putem de asemenea folosi și de faptul că prin încălzirea într'o atmosferă de hidrogen, hidrurile ce se formează sublimează (deși mai greu) și se depun pe pereții reci ai vasului sub forma unei mase cristalizate de ace incolore sau asemănătoare cu vata. Un procedeu interesant de formare a hidrurilor studiate (pe acelaşi plan cu oxizii E_2O) este reacția metalului alcalin cu hidroxidul respectiv, topit de exemplu după ecuația :



$$2\,Na + NaOH = Na_2O + NaH.$$

In ceea ce privește stabilitatea lor termică, hidrurile Na—Cs se apropie unele de altele, deși pe această linie stabilitatea lor e întrucâtva scăzută. Hidrurile încep să se descompună în metalul lor alcalin și în hidrogen, în mod simțitor, încă înaintea temperaturii lor de topire — chiar la 400...450°. Dimpotrivă, hidrura de litiu întrece sub raportul stabilității chiar pe aceea a metalelor alcaline, disocierea ei termică devenind la 450° sensibilă doar sub vacuum.

Din punct de vedere chimic, hidrurile metalelor alcaline sunt reducătoare extrem de puternice. Oxidarea lor prin oxigenul din aer în stare uscată, se face destul de încet; în prezența umidității procesul decurge însă mai rapid, ceea ce poate duce la autoaprinderea hidrurii. Cu apa se produce o reacție violentă după schema :



$$EH + H_2O = EOH + H_2\uparrow \text{ sau în ioni } H' + H^{\cdot} = H_2\uparrow.$$

La reacția NaH și KH cu bioxidul de carbon gazos se formează sărurile respective ale acidului formic.

Ca și sub aspectul stabilității termice, LiH se deosebește sensibil de analogii ei în ce privește capacitatea de reacție. La temperaturi obișnuite, în lipsa umidității, acționează asupra ei nu numai oxigenul din aer, dar și Cl_2 și HCl. Dimpotrivă, prin încălzire sau în prezența apei, ea se comportă pe deplin analog cu hidrurile altor metale alcaline. Este interesant că prin păstrarea la lumină a cristalelor incolore de LiH, ele se colorează încet în albastru. Apariția acestei colori este condiționată, după cât se pare, de separarea parțială a litiului metalic sub formă de pulbere coloidală.

53. Dintre *azoturile* metalelor alcaline (E_3N), cel mai ușor se formează Li_3N. Reacția dintre ambele elemente decurge încet chiar la temperaturi obișnuite (în lipsa oxigenului) și repede la 250°. Produsul reacției are un luciu metalic verzui în lumină reflectată, iar la lumină directă (penetrantă) o colorație roșie-rubinie. Se topește cam la 845° și reacționează energic cu apa după schema



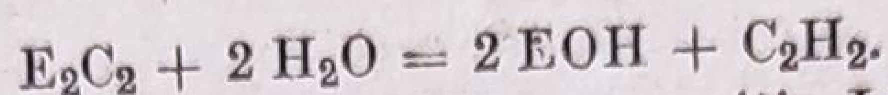
$$Li_3N + 3\,H_2O = 3\,LiOH + NH_3.$$

Prin încălzire într'o atmosferă de hidrogen, azotura de litiu trece în hidrură (cu formare simultană de amoniac). Dimpotrivă, printr'o încălzire mai puternică cu LiH, într'o atmosferă de azot, se poate obține Li_3N. Ca produși intermediari în ambele cazuri se formează *amida* ($LiNH_2$) și *imida* (Li_2NH) de litiu.

Azoturile altor metale alcaline pot fi obținute prin reacția vaporilor lor cu azotul, într'un câmp cu descărcări electrice, luminiscente. Ele au o colorație roșie și după însușiri se aseamănă cu azotura de litiu.

54. Dintre *carburile* metalelor alcaline (E_2C_2) se formează la cald, prin reacție directă între elemente, numai Li_2C_2. Analogii acesteia pot fi obținuți prin reacția metalului alcalin liber cu acetilenă. Dela început se formează săruri acide ale acetilenei (de exemplu după schema : $2K + 2H_2C_2 = 2KHC_2 + H_2$), care printr'o încălzire ulterioară se descompune în carbura respectivă și acetilenă ($2KHC_2 = K_2C_2 + H_2C_2$).

In stare pură, carburile metalelor alcaline reprezintă substanțe cristaline incolore. Toate acestea (însă Li_2C_2 mai puțin decât celelalte), sunt caracterizate printr'o activitate chimică pronunțată. Chiar într'o atmosferă de gaze ca SO_2 și CO_2, ele se autoaprind. Reacția lor cu apa este însoțită de explozie, metalul arzând, iar carbonul eliminându-se sub formă de cărbune. Explozia se produce de asemenea prin frecarea carburilor de mai sus cu clorurile metalelor grele (de exemplu $PbCl_2$), iar ca rezultat al reacției se formează clorura metalului alcalin respectiv. Numai printr'o acțiune lentă a vaporilor de apă, descompunerea Li_2C_2 și a analogilor acesteia merge comparativ mai ușor, fiind însoțită de o degajare de acetilenă după schema :



$$E_2C_2 + 2H_2O = 2EOH + C_2H_2.$$

55. Pentru litiu se cunoaște *siliciura* cu compoziția Li_6Si_2, care se formează prin combinarea directă la cald a elementelor. Ea reprezintă o substanță solidă cu luciu metalic și se descompune sub acțiunea apei. S'au obținut de asemenea și siliciurile și borurile altor metale alcaline.

Prin compararea proprietăților specifice ale metalelor alcaline și ale combinațiilor lor se vede că aceste însușiri variază în general pe linia Li-Cs, în mod regulat. Asemănător felului în care aceste schimbări au avut loc la subgrupele anterioare, la B și Be, primul element al subgrupei — litiul — ocupă în unele privințe o poziție specială. Sărurile lui cu anionii CO''_3, și PO'''_4 și F', precum și ale hidratului său, fiind greu solubile, ușurința relativă cu care disociază acesta în apă la cald și alte câteva însușiri apropie litiul de magneziu și de calciu. In ceea ce privește însă majoritatea celorlalte proprietăți ale litiului, acesta este un metal tipic alcalin.

56. O mare asemănare cu sărurile metalelor alcaline o au sărurile de *amoniu*. Acest cation complex (având raza efectivă de 1,43 Å), se situează în multe privințe, din punct de vedere al însușirilor sale, între $K^{\cdot}$ și $Rb^{\cdot}$. Astfel, multe săruri de $NH^{\cdot}_4$ cristalizează izomorf cu sărurile de $K^{\cdot}$ și $Rb^{\cdot}$, asemănătoare cu ele după solubilitate, etc.

§ 2. **Subgrupa cuprului**. In funcție de felul cum sunt răspândite în natură, elementele subgrupei cuprului se găsesc cu mult în urma metalelor alcaline. Apreciind întregul conținut de cupru din scoarța pământească la 0,003%, vom avea pentru argint o evaluare de numai 2.10^{-6}%, iar pentru aur 5.10^{-8}%.

Cuprul și argintul se întâlnesc de obiceiu sub formă de *sulfuri* și de cele mai multe ori împreună cu minereuri compuse din sulfurile altor metale. Dintre mineralele de cupru, cele mai importante sunt : *chalcopirita* ($CuFeS_2$) și *sulfura cuproasă* (Cu_2S). O importanță industrială mult mai mică o au mineralele relativ rar întâlnite și care conțin oxigen : *minereul roșu de cupru* (Cu_2O), *malachitul* [$(CuOH)_2CO_3$], etc.

Sulfura de argint, ca mineral aparte (*argentitul* Ag_2S), se întâlnește destul de rar. In schimb Ag_2S se găsește foarte des amestecat în minereuri cu sulfurile de Pb, Zn și Cu. Afară de sulfurile de Ag, o oarecare importanță practică o are mineralul conținând *clorura de argint* (AgCl) și care se găsește în America de Sud.

Dintre compuşii naturali ai aurului cu alte elemente, cel mai caracteristic este mineralul teluric *calaveritul* ($AuTe_2$), etc. Forma cea mai obişnuită în care se găseşte aurul în natură e starea *nativă*. Astfel îl aflăm în nisip aurifer, în filoane sau incluziuni în roce şi câteodată sub formă de pepite de apreciabilă greutate. Astfel în Australia a fost găsită o pepită în greutate de 112 kg.

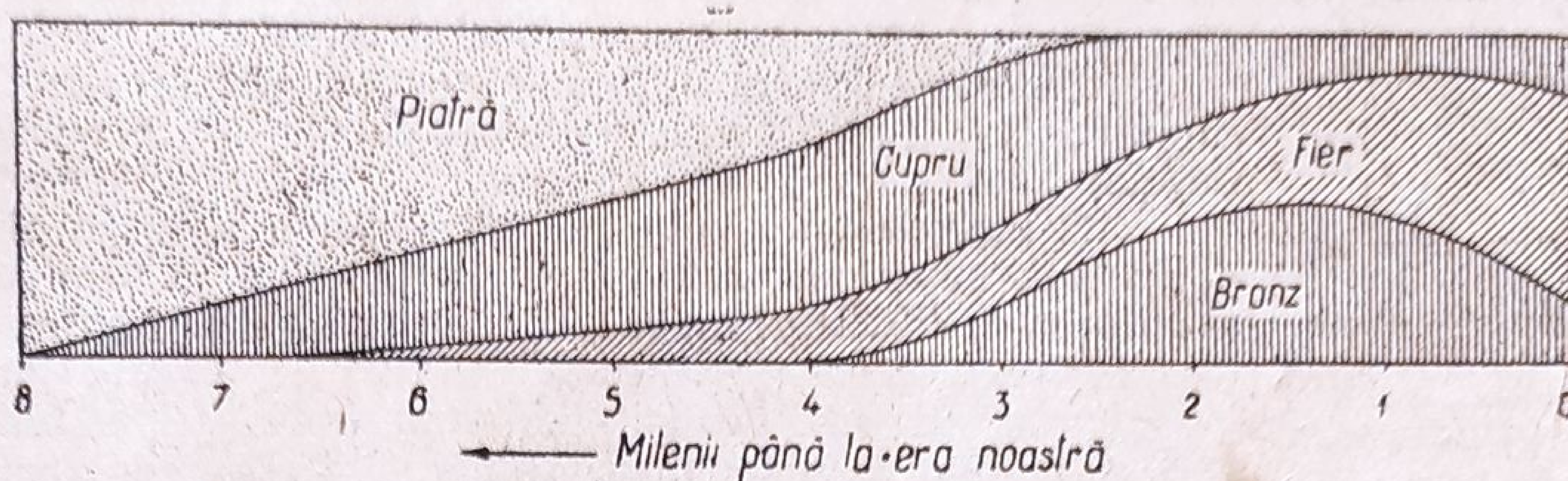


Fig. 353. — Materialele solide principale în antichitate (după Zimmer).

La fel cu aurul, în stare nativă se găsesc şi argintul şi cuprul. Se pare că tocmai datorită acestui fapt, aceste trei metale au fost cunoscute de oamenii din cele mai îndepărtate timpuri. Cuprul a fost probabil primul metal larg întrebuinţat pentru făurirea uneltelor de muncă.

1. Cele mai mari rezerve de minereuri de cupru actualmente exploatate se găsesc în Africa (Rodesia, Congo belgian) şi în America (Chili, U.S.A., Canada). Cele mai bogate zăcăminte de argint se găsesc în America (Peru, Mexico), iar cele de aur în America de Sud. In U.R.S.S. minereurile de cupru se găssec în special în Cazahstan şi în Urali. Argintul se găseşte în cuprinsul Uniunii Sovietice numai în amestec cu Pb şi Zn şi de asemenea sub formă de minereuri sulfuroase polimetalice ale căror zăcăminte se află în diferite centre ale Siberiei şi Caucazului. Tot în Siberia şi Urali se găsesc bogate zăcăminte de aur.

2. Din antichitate şi până în secolul trecut, extragerea aurului se făcea aproape exclusiv din nisipuri aurifere, conţinând aur de provenienţă din roce şi formate sub acţiunea de fărâmiţare a curenţilor de aer şi a apelor ce se scurgeau din munţi. Astăzi se extrage o cotă mult mai mare de aur din roce, care sunt sfărâmate şi măcinate.



Fig. 354. — Spălarea nisipului aurifer (după cartea lui Agricola).

Atunci când zăcământul exploatat conţine numai 0,001%, separarea aurului de restul rocelor prin vechiul procedeu de spălare cu apă (fig. 354), bazat pe diferenţa de greutate specifică, devine nerentabil. De aceea actualmente se aplică alte procedee: procedeul *amalgamării* şi acela al *cianurării*.

Primul e bazat pe formarea amalgamului de aur atunci când se prelucrează minereul aurifer sfărâmat şi triturat cu apă. Amalgamul obţinut e distilat: mercurul distilă,

iar aurul rămâne în retortă. Cel mai important defect al procedeului prin amalgamare îl reprezintă faptul că aurul nu se separă în întregime, deoarece particulele fine de aur sunt slab captate de mercur și în consecință nu se amalgamează.

Spre deosebire de procedeul amalgamării, procedeul cianurării permite separarea integrală a aurului chiar din rocele aurifere cele mai sărace. Pentru extragerea aurului, roca auriferă măcinată se tratează în prezența unui curent de aer cu o soluție diluată (0,1...0,2%) de KCN sau NaCN. Aurul astfel tratat trece în soluție, din care se separă prin acțiunea zincului metalic.

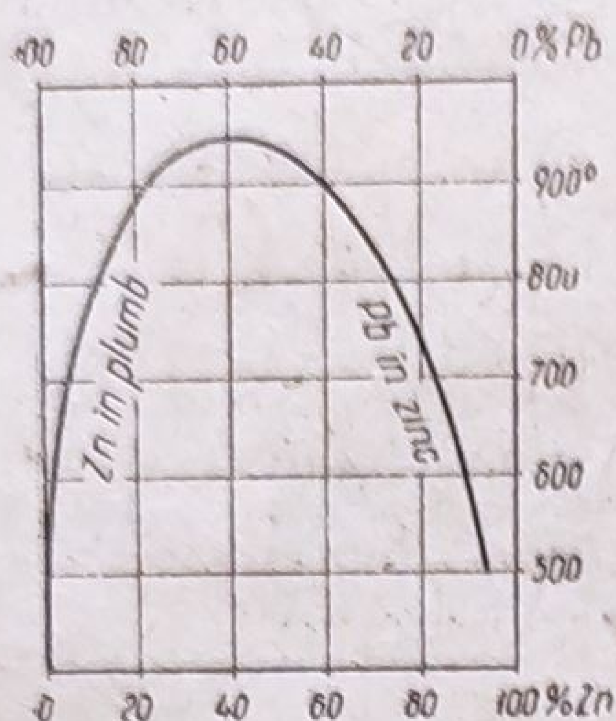


Fig. 355. — Solubilitatea reciprocă a plumbului și zincului.

De obiceiu aurul obținut pe o cale sau alta se curăță de impurități („afinaj") prin tratare cu H_2SO_4 concentrat și fierbinte sau pe cale electrolitică.

3. Actualmente cea mai mare parte a argintului nu se obține din minereuri argentifere propriu zise, ci din minereuri sulfuroase de Pb, Zn și Cu ce conțin urme de Ag. Pentru argint e foarte caracteristică prezența lui alături de plumb. Compoziția minereurilor deseori întâlnite și formate din argint-plumb-zinc variază în funcție de locul de origină. Astfel, spre exemplu, minereul poate conține 15...20% Zn, 10...15% Pb și 0,15...0,25% Ag.

Deoarece solubilitatea zincului și plumbului scade odată cu descreșterea bruscă a temperaturii, amestecul de metale lichide obținut prin topirea minereurilor de Ag, Pb și Zn se separă prin răcire în două straturi (fig. 355). In stratul de jos — al plumbului — rămâne foarte puțin Zn, iar în cel superior — al zincului — foarte puțin plumb. Deoarece argintul se disolvă în Zn într'o măsură mult mai mare decât în Pb, argintul inițial aflat în amestecul topit rămâne aproape în întregime în stratul de zinc, din care se extrage prin distilarea zincului (și oxidarea plumbului). Pentru a obține argintul din minereuri sărace în alte metale, acestea se tratează adesea cu o soluție de KCN, sub un curent de aer. In acest caz argintul (la fel cu aurul), trece în soluție, de unde poate fi separat prin acțiunea zincului metalic.

Rafinarea se face în cele mai multe cazuri pe cale electrolitică, drept electrolit servind soluția de $AgNO_3$, iar ca anod o placă de argint brut. Prin trecerea curentului argintul curat se depune la catod, iar impuritățile de Cu, Pb și Zn cuprinse în minereul brut sunt reținute în soluție. De obiceiu nici aurul aflat sub formă de impurități nu intră în soluție, ci se adună pe fundul vasului, la anod.

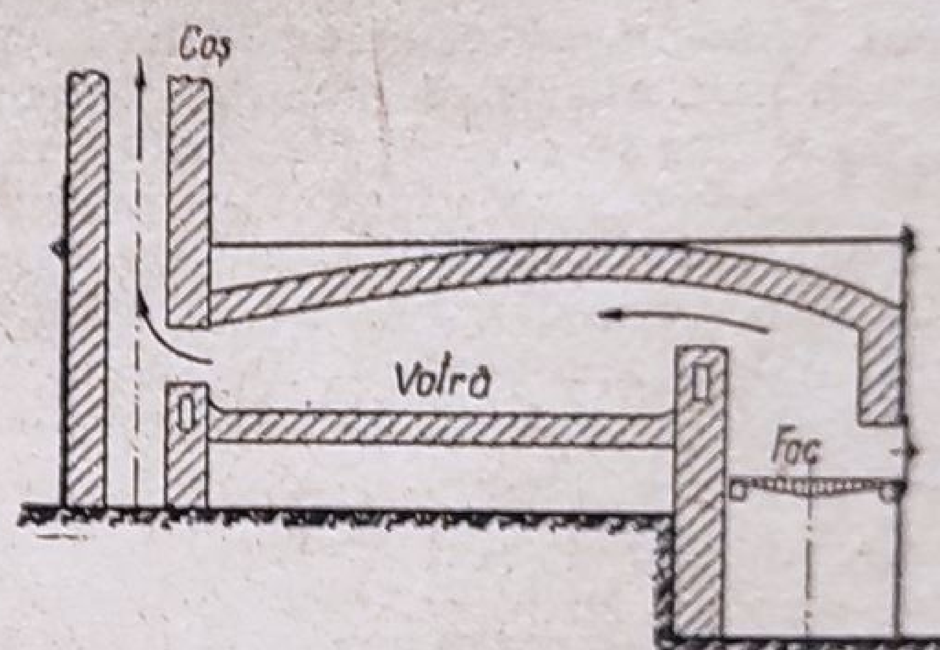


Fig. 356. — Schema unui cuptor refractar.

4. Separarea *cuprului* din minereurile sale sulfuroase se împarte în mai multe faze. In primul rând minereul e calcinat la aer, cu scopul de a se îndepărta majoritatea sulfului conținut. Această operație se face de obiceiu în cuptoare mecanice asemănătoare celor folosite în producția de acid sulfuric la prăjirea (calcinarea) piritelor. Minereul calcinat, după ce i s'au adăogat „fondanți", se retopește în cuptoare refractare (fig. 356). Minereul lipsit de cupru și de o parte din fier trece în sgură, iar $Cu_2S \cdot FeS$ și mici cantități de alte impurități topindu-se, formează așa zisa „piatră" nedesagregată, care se depune la fundul cuptorului. Apoi, trecând în convertizoare speciale, cuprul e separat de sulf și de fier, lăsându-se să treacă peste masa de material topit un curent de aer. Deoarece arderea sulfului cât și a fierului e însoțită de degajarea unor mari cantități de căldură, acest procedeu nu cere mult combustibil.

Cuprul brut obținut în felul de mai sus conține de obiceiu 99% Cu. Printr'o retopire pe vatra unui cuptor metalurgic, cuprul brut este purificat de majoritatea restului de impurități, dând așa numitul cupru „baionetă", care conține până la 99,9% cupru curat.

Deoarece rafinarea cuprului pe cale electrolitică este mai costisitoare, nu se recurge la acest procedeu decât atunci când e necesar să se obțină cupru de o puritate excepțională. In acest caz, electrolitul îl formează soluția de $CuSO_4$. Fierul și zincul existente în

cupru sub formă de impurităţi, trec prin electroliză în soluţie, iar Ag şi Au (la fel ca şi Pt) sedimentează pe fundul vasului. Costul metalelor preţioase care se obţin prin acest procedeu ca produse secundare, joacă un rol important la acoperirea cheltuielilor necesare pentru efectuarea electrolizei.

Ca produs secundar la prelucrarea cuprului, se obţine o mare cantitate de bioxid de sulf. De aceea e socotită ca foarte raţională *combinarea* uzinelor pentru producerea cuprului cu acelea pentru fabricarea acidului sulfuric. Asemenea combinaţii în care ramura metalurgică se îmbină cu cea chimică, îngădue punerea la punct a unei exploatări complexe a materiei brute, extrăgându-se din aceasta toate substanţele preţioase ce o alcătuesc. Aşa, de pildă, la exploatarea complexă a calcedonitelor cuproase din Urali, se pot produce în acelaşi timp milioane de tone de fier şi de acid sulfuric, iar pe lângă aceasta zinc, arsen, argint şi aur (impurităţile din calcedoniţi). Extragerea cuprului din oxizii minereurilor e incomparabil mai simplă decât din sulfurile acestora, deoarece se rezumă la o simplă reducere cu cărbune. Probabil că în felul acesta se extrăgea cuprul în antichitate. In Egipt producţia de cupru atinsese un volum destul de mare, încă cu 3000 de ani înaintea epocei noastre.

5. Deoarece conţinutul mediu de cupru din minereurile curent exploatate, atinge doar câteva procente, pentru ca operaţia să fie rentabilă, se recurge la o îmbogăţire prealabilă a acestora prin ridicarea procentului de metal în minereu, ceea ce se obţine separând compuşii acestuia de minereurile inferioare neproductive. In tehnică acest lucru se realizează prin procedeul *flotaţiei*, care se bazează pe proprietăţile diferite de adsorbţie caracteristice suprafeţelor particulelor sulfurilor metalice în raport cu cele mai sărace de tipul silicaţilor, din jurul lor.

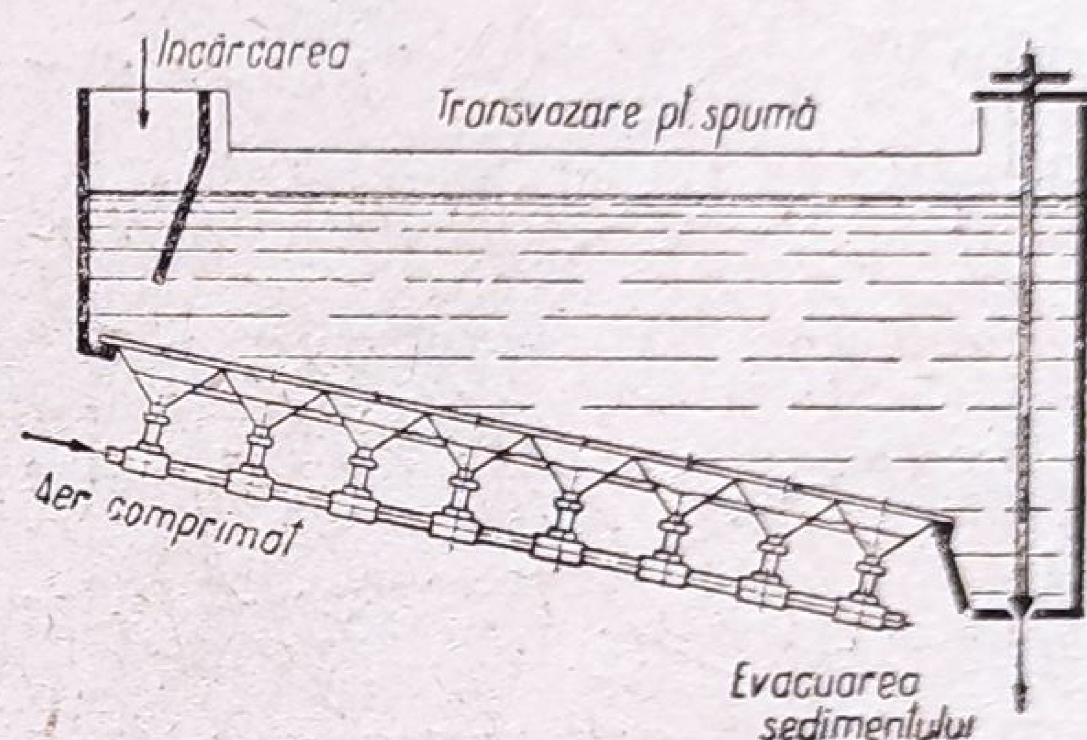


Fig. 357. — Schema instalaţiei de flotare.

Dacă într'o soluţie apoasă a unui corp organic cu polaritate scăzută se introduce un amestec din praf de silicat şi de sulfură metalică, la suprafaţa silicatului se vor adsorbi aproape exclusiv moleculele de apă, iar la aceea a sării, moleculele cu polaritate scăzută ale substanţei organice disolvate. Pe de altă parte, dacă printr'o astfel de soluţie se va trece un curent de bule de aer, ele de asemenea vor adsorbi la suprafaţă aproape exclusiv moleculele cu polaritate scăzută.

Particulele sulfurilor metalice ca şi bulele de aer ce trec prin soluţie, fiind acoperite de straturi adsorbante identice, se contopesc uşor. Dimpotrivă, particulele de silicat nu vor adera la bulele de aer. Dacă în apa ce conţine în soluţie o mică cantitate de substanţă organică cu polaritate scăzută (cum ar fi, de exemplu uleiul de pin), se introduce un praf fin de minereu de cupru şi apoi se agită soluţia, trecându-se prin ea un curent de aer (fig. 357), particulele de sulfură de cupru împreună cu bulele de aer se vor ridica, revărsându-se peste marginea vasului sub formă de spumă, în timp ce particulele de silicat vor sedimenta. Pe aceasta se bazează superioritatea metodei de flotaţie, cu ajutorul căreia se prelucrează anual circa 100 milioane tone de minereuri sulfurice ale diferitelor metale.

Pe lângă îmbogăţirea minereului, metoda flotaţiei dă posibilitatea de a se exploata zăcămintele sărace, care altfel ar rămâne îndeobşte neproductive. In plus, sistemul procesului de flotaţie e atât de bine studiat actualmente, încât prin aşa zisa *flotare selectivă* nu numai că se poate separa un minereu de rocă neproductivă, ci în multe cazuri se separă chiar diferite minerale din minereurile polimetalice.

6. Paralel cu procedeele metalurgice obişnuite în obţinerea cuprului, procedee ce reclamă temperaturi ridicate (*pirometalurgia*), capătă o importanţă din ce în ce mai mare procedeele bazate pe tratarea minereului cu anumite lichide (*hidrometalurgia*). Pentru prelucrarea minereurilor oxidate, perfect adaptabile procedeelor hidrometalurgice, se poate folosi fie apa curată, fie soluţii de substanţe anume adăogate, cum ar fi acidul sulfuric, amoniacul etc. Din soluţia diluată a sării de cupru astfel formate, metalul se separă apoi fie prin electroliză, fie prin acţiunea fierului metalic.

In momentul de față, aproape un sfert din totalul producției mondiale de cupru e obținut pe cale hidrometalurgică. Perspective excepțional de frumoase se deschid în fața acestui procedeu, care dă principial posibilitatea de a realiza extracția subterană și care într'o oarecare măsură este similar procedeului de gazeificare subterană a cărbunelui de pământ (X, § 3, 11).

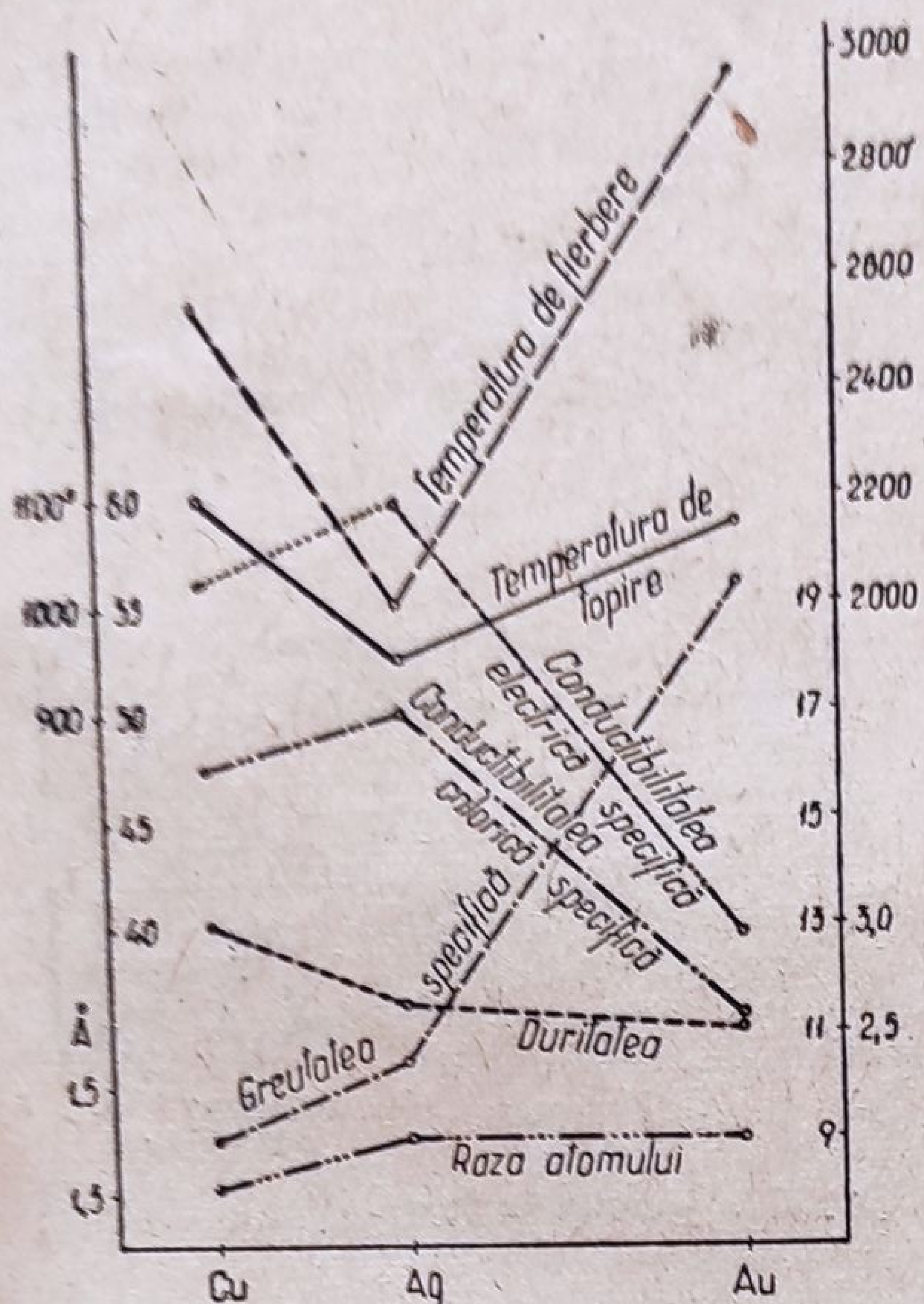


Fig. 358.—Proprietățile fizice ale Cu, Ag și Au.

In stare elementară Cu, Ag și Au se prezintă respectiv ca metale de culoare roșie, albă și galbenă, care nu se modifică la aer. Cuprul face excepție în sensul că la umezeală și în prezența CO_2 se acoperă treptat cu un strat compact cenușiu verde, format din săruri de carbonați bazici. Toate trei metalele se caracterizează prin greutăți specifice mari, temperaturi de fierbere și de topire relativ urcate și prin duritatea lor oarecum mică. Ductilitatea cuprului cât și a analogilor lui (în special Au) este extrem de mare. Astfel prin laminarea aurului se pot obține foițe mai subțiri de 0,0002 mm (poleială). In ce privește conductibilitatea lor electrică și calorică, elementele subgrupei cuprului depășesc de asemenea toate celelalte metale.

Constantele fizice cele mai interesante ale cuprului, argintului și aurului sunt grupate în tabela de mai jos. Variația lor în cadrul subgrupei se vede clar din fig. 358.

Proprietăți	Cu	Ag	Au
Greutatea specifică	8,9	10,5	19,3
Duritatea (diamant = 10)	3,0	2,7	2,5
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	57	59	40
Conductibilitatea calorică (Hg = 1)	46	49	35
Temperatura de topire (°C)	1083	961	1063
Temperatura de fierbere (°C)	2600	2000	2970

7. Cea mai largă întrebuințare a cuprului o găsim în electrotehnică și metalurgie. In electrotehnică cuprul e folosit îndeosebi la fabricarea conductorilor electrici, iar în metalurgie la prepararea celor mai variate aliaje cu alte metale. Cuprul întrebuințat în scopuri electrotehnice, trebue să fie foarte pur, deoarece numai în această stare el are conductibilitatea electrică maximă (grafic comparativ fig. 359).

O mare cantitate de cupru este întrebuințată de asemenea și în industria metalurgică. In afară de utilizările mai sus arătate, cuprul metalic își găsește întrebuințare în cataliză — drept catalizator — iar compușii săi în lupta împotriva vătămătorilor agriculturii, în industria vopselelor minerale, în fabricarea sticlei, etc.

Argintul servește în special pentru fabricarea monedei mărunte, a obiectelor casnice și a ornamentelor. In ultimul timp e întrebuințat din ce în ce mai mult în fabricarea echipamentului pentru uzine (îndeosebi în industria alimentară). In laboratoarele chimice, creuzetele de argint sunt folosite pentru topirea hidraților, care la temperaturi înalte au o acțiune corosivă asupra tuturor celorlalte metale. Compușii argintului își găsesc aplicare în special în tehnica fotografică și în medicină.

Aurul constitue etalonul monetar al majorității statelor, de aceea mari cantități din acest metal sunt imobilizate în subsolurile băncilor pentru a garanta bancnotele puse în circulație. Pe lângă aceasta, aurul e întrebuințat la confecționarea obiectelor de lux, la aurirea altor metale, etc. Compușii aurului sunt folosiți mai ales în fotografie și în medicină (de exemplu în tratarea tuberculozei).

8. In cele ce urmează se dau procentual compozițiile aproximative ale celor mai cunoscute aliaje ce au la bază cuprul: *bronzul obișnuit*: 90% Cu, 10% Sn; *tombacul*: 90% Cu, 10% Zn; *manganinul*: 85% Cu, 12% Mn, 3% Ni; *melchiorul*: 80% Cu, 20% Ni; *argintul nou*: 65% Cu, 20% Zn 15%, Ni; *alama obișnuită*: 60% Cu, 40% Zn; *constantanul*: 59% Cu, 40% Ni, 1% Mn; *aliajul Devarda*: 50% Cu, 45% Al și 5% Zn, este foarte fragil, pulverizându-se cu ușurință și se întrebuințează uneori ca reducător. Cu apă acest aliaj degajă hidrogen chiar la rece.

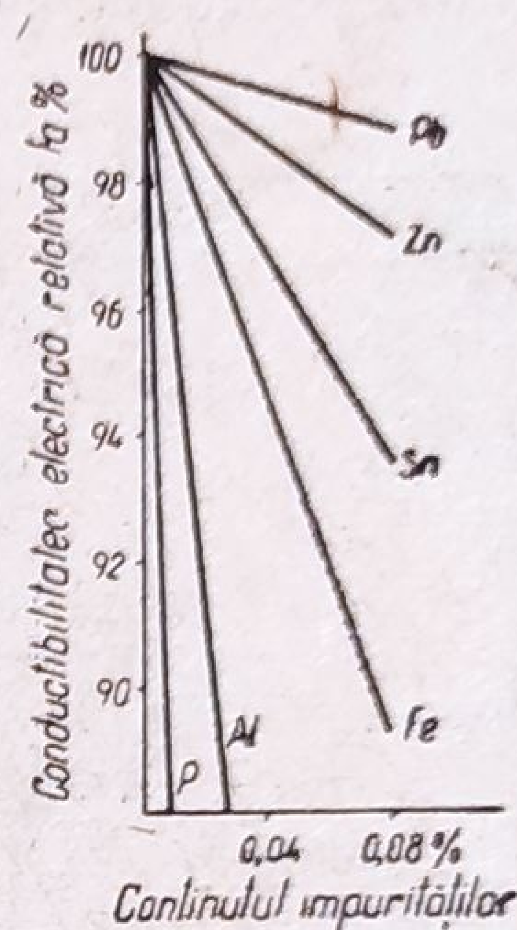


Fig. 3 9—Influența impurităților asupra conductibilității electrice a cuprului.

9. In majoritatea statelor moneda de schimb se stanțează din aliajul 50% Ag și 50% Cu, iar aceea de aur din aliajul 90% Au, 10% Cu. Pentru confecționarea ornamentelor și diferitelor obiecte de lux, se întrebuințează de obiceiu aliaje de Ag sau Au cu Cu, a căror valoare o dă „titlul", care în cele mai multe state exprimă numărul de părți de metal prețios (în greutate) la 1000 părți aliaj. In U.R.S.S. s'au păstrat multe obiecte marcate potrivit vechiului procedeu rusesc prin numărul de zolotnici de metal prețios la un funt (96 zolotnici) de aliaj. In acest sistem de marcare obiectele de aur se fabricau cu titlul 56, iar cele de argint cu 84. E interesant de remarcat faptul că în vechiul Egipt argintul era prețuit mai mult decât aurul.

10. Producția mondială de cupru totaliza în anul 1800 20 000 tone, în 1900 500 000 tone, iar în 1940 2,5 milioane tone.

Producția mondială de argint totaliza în anul 1800, 800 tone, în anul 1900, 5500 tone și în 1940 circa 9000 tone. Aproximativ 2/3 din totalul argintului a fost produs prin prelucrarea complexă a minereurilor sulfuroase de Pb și alte metale.

11. Cuprul aparține elementelor deosebit de interesante din punct de vedere biologic. La fel ca și fierul, se pare că el joacă rolul de catalizator în procesele de oxidare din interiorul celulelor. Cel mai mult cupru se află în organismele unor nevertebrate (caracatița) și molusce (stridii). La animalele superioare, el se aglomerează îndeosebi în ficat și în nucleele celulare ale altor țesuturi. Celulele locurilor inflamate conțin din contră foarte puțin cupru. S'a stabilit că lipsa cuprului în organism duce la scăderea hemoglobinei și favorizează anemia, aceasta putând fi îndepărtată prin introducerea în alimentație a unor săruri de cupru. E interesant de observat că în sângele femeilor gravide se găsește o cantitate de cupru de două ori mai mare decât în mod normal. Relativ destul de mult cupru se găsește și în laptele femeii.

Acțiunea chimică a cuprului în stare pură și a analogilor lui e destul de mică și descrește repede în seria Cu, Ag, Au. Astfel cu hidrogenul, azotul și bioxidul de carbon elementele analizate nu reacționează nici la temperaturi ridicate. Cu oxigenul se combină numai cuprul, iar cu sulful atât cuprul cât și argintul. Această reacție se produce în parte prin înnegrirea treptată (ca urmare a formării Ag_2S) a obiectelor de argint expuse la aer, în locurile unde se găsesc urme de hidrogen sulfurat.

Cuprul și analogii lui reacționează mult mai ușor cu halogenii liberi. Cuprul se combină cu ei la temperatura obișnuită; în cazul argintului reacția de-

curge mai lent, iar aurul intră în combinaţie cu halogenii uscaţi numai prin încălzire. Dimpotrivă, într'o soluţie apoasă de clor (apa de clor) aurul se disolvă cu uşurinţă. In ce priveşte argintul reacţia decurge mai lent, datorită faptului că argintul se acoperă cu un strat de săruri halogenate, greu solubile, ce se formează pe suprafaţa sa.

Atât între ele cât şi cu alte metale, Cu, Ag şi Au formează uşor aliaje. Toate se aliază în special cu mercurul — cuprul mai greu — formând amalgamele respective. Faptul că aurul formează cu uşurinţă amalgamul stă la baza unui procedeu pentru extragerea aurului din rocele ce-l conţin.

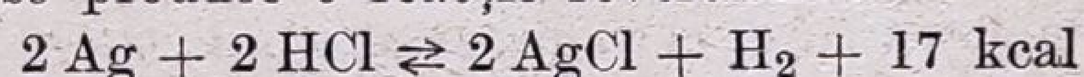


Fig. 360.—Leul înghiţind soarele, simbolul disolvării aurului în „apa regală" (anul 1572).

In seria tensiunilor, toate trei elementele se situează în dreapta hidrogenului, cuprul ocupând chiar locul alăturat de H, iar aurul locul cel mai îndepărtat. De aceea, în soluţiile diluate ale unor acizi ca HCl, H_2SO_4, etc., în cazul absenţei unui oxidant, cuprul nici nu se disolvă. In acizii care sunt în acelaşi timp şi oxidanţi (HNO_3, H_2SO_4 concentrat şi încălzit, etc.), cuprul şi argintul se disolvă uşor, iar aurul numai atunci când proprietăţile oxidante ale acidului sunt foarte puternice. Spre exemplu, aurul se disolvă în H_2SeO_4 concentrat şi încălzit. Cel mai bun solvent al aurului este apa „regală", fapt cunoscut încă de alchimişti (fig. 360).

12. Cu toate că Ag şi Au nu dau direct compuşi cu oxigenul, totuşi la temperaturi ridicate ambele metale sunt capabile de a-l reţine sub formă de *soluţie*. Astfel, la 450° argintul adsoarbe până la 5 volume de oxigen, iar aurul chiar până la 40 de volume. Un număr şi mai mare de oxigen (v) poate fi adsorbit de aceste metale în stare topită (fig.361).

13. Incălzind argintul metalic într'o atmosferă de acid clorhidric, se produce o reacţie reversibilă:



$$2\,Ag + 2\,HCl \rightleftarrows 2\,AgCl + H_2 + 17\ kcal$$

şi după cum se observă din ecuaţie, înlocuirea hidrogenului e însoţită de degajare de căldură. Dacă reacţia se efectuează într'un vas închis sub presiune atmosferică la 600°, amestecul conţine în volume 92,8% HCl şi 7,2% H_2, iar la 700° respectiv 95% şi 5%. Analog decurge şi reacţia în cazul Cu, când condiţiile rămân aceleaşi.

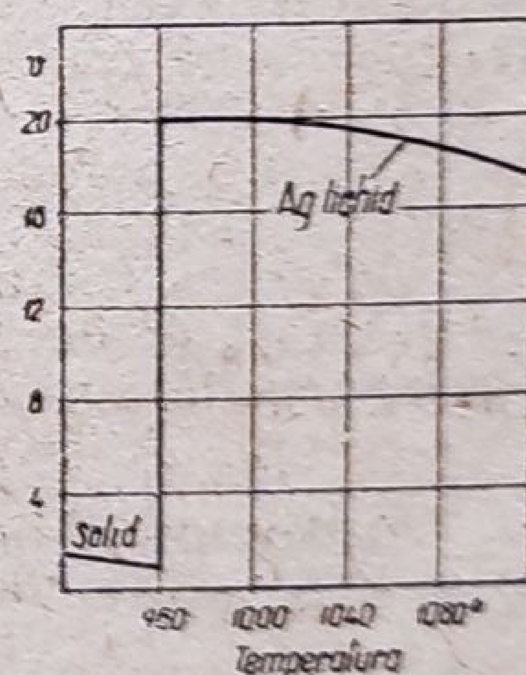


Fig.361.—Solubilitatea oxigenului în argint.

In combinaţiile sale argintul e în general *monovalent*. Din contra Cu şi Au formează câte două serii de compuşi care au fost destul de bine studiaţi şi în care cuprul poate fi *mono-* şi *bivalent*, iar aurul *mono-* şi *trivalent*. Mai stabili în condiţii normale şi în general mai importanţi din punct de vedere practic sunt compuşii în care Cu e *bivalent*, iar aurul *trivalent*. Toţi compuşii solubili ai Cu, Ag şi Au sunt otrăvitori.

Particularitatea cea mai caracteristică a celor trei elemente în toate com-

binațiile lor o constitue faptul, că indiferent de valența lor, ele pot fi *destul de ușor reduse* în stare metalică, din oricare din acești compuși. Corespunzător cu poziția pe care o ocupă în seria tensiunilor, Au se reduce cel mai ușor, iar Cu cel mai greu. O altă caracteristică foarte bine evidențiată o constitue tendința de a da naștere la *compuși complecși.*

Temperaturile specifice pentru formarea câtorva compuși monovalenți ai Cu, Au și Ag sunt arătate comparativ în fig. 362. După cum se vede din acest grafic, trecând dela Cu spre Au, temperaturile de reacție scad în toate cazurile.

14. Contrar derivațiilor Ag și Au, compușii volatili ai cuprului colorează flacăra luminoasă a becului. Această colorare e foarte intensă și în funcție de compusul de bază al Cu variază dela albastru la verde.

Protoxizii corespunzători metalelor monovalente din subgrupa cuprului sunt de tipul E_2O (Ag_2O se numește uneori oxid de argint). Colorile lor sunt caracteristice: Cu_2O roșu, Ag_2O cafeniu închis, Au_2O cenușiu violet.

In apă, oxizii E_2O nu se disolvă aproape deloc, ci se combină cu ea formând hidroxizi (EOH), însă într'o măsură foarte mică. Din contra, precipitatele hidroxizilor inițiali obținuți prin acțiunea bazelor asupra sărurilor de Cu, Ag și Au monovalenți, descompun cu ușurință apa, mai exact: cea mai mare parte trec în peroxizii respectivi care se și pot obține pe această cale.

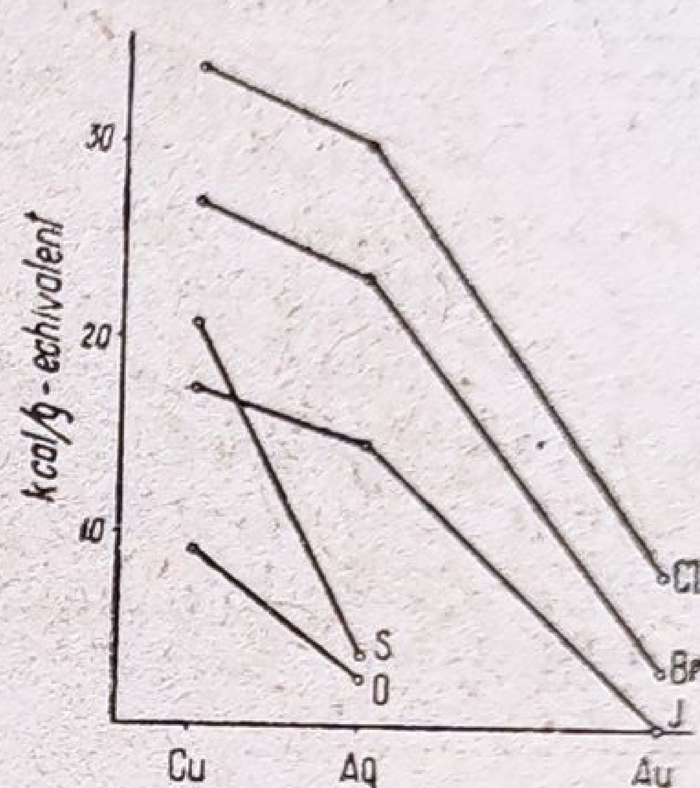


Fig. 362. — Temperaturile de formare ale compușilor Cu, Ag și Au.

După proprietățile lor chimice, hidroxizii EOH sunt baze de tărie mijlocie. Astfel Ag_2O umed colorează bine hârtia de turnesol în albastru. Pe de altă parte, toți oxizii studiați sunt solubili într'o mică măsură în soluții concentrate de hidrați, fapt care indică semne de a fi amfoteri. Totuși, funcția acidă a hidroxizilor (EOH) se manifestă incomparabil mai slab decât cea bazică, iar sărurile respective nu sunt cunoscute.

15. Oxidul cupros se găsește liber în natură și poate fi obținut prin încălzirea la temperatură mare a Cu sub un curent limitat de aer. Față de căldură el este foarte stabil și se topește la cca 1200°, fără a se descompune (descompunerea începe să fie vizibilă de abia dela 1800°). Din contră Ag_2O și Au_2O încep să se descompună în elementele componente la temperaturi relativ mici (150°...200°).

16. Solubilitatea AgOH în apă în condiții normale atinge cca $2 \cdot 10^{-4}$ g/mol într'un litru. Depunerea în soluție începe dela pH = 9. Disocierii AgOH după tipul de bază și acid îi corepsund următoarele constante:

$$\frac{[Ag^{\cdot}][OH']}{[AgOH]} = 1 \cdot 10^{-4} \quad \frac{[H^{\cdot}][AgO']}{[AgOH]} = 8 \cdot 10^{-13}$$

In acest fel, de fiecare moleculă de AgOH disociată după tipul acid, revine circa una sută milioane molecule disociate după tipul bazic.

In contrast cu metalele alcaline ca elemente, multe *săruri* cu cationii Cu Ag^+ și Au^+ sunt colorate chiar în prezența anionului incolor în moleculă. Acest fapt se observă în special la derivații Au^+ pentru care e caracteristică culoarea

galbenă. In apă, sărurile Cu^+ și Au^+ sunt practic insolubile, iar în stare umedă unele și altele sunt nestabile. Având în vedere toate acestea, prilejul de a întâlni compușii în care Cu și Au sunt monovalenți e în realitate foarte rar.

Compușii Ag^+ își găsesc dimpotrivă variate întrebuințări practice. Deși majoritatea sărurilor Ag^+ (la fel ca și sărurile Cu^+ și Au^+) sunt greu solubile în apă, totuși pentru Ag^+ se cunoaște o serie de săruri ușor solubile. Ultimele, în soluții apoase, sunt stabile, aparent nu hidrolizează și dau o reacție neutră cu hârtia de turnesol. Din punct de vedere practic cel mai important compus al Ag îl constitue *azotatul de argint* ($AgNO_3$), care formează cristale incolore, ușor solubile în apă și care se topesc la 210⁰. Această sare e unul din reactivii cei mai de seamă pentru laboratoarele chimice și servește drept produs de bază pentru prepararea tuturor celorlalte săruri ale argintului. Dintre ultimele, o colosală importanță pentru industria fotografică o prezintă sărurile insolubile în apă ale *halogenilor* (AgCl, AgBr și AgJ,) deoarece descompunerea lor sub influența luminii și punerea în libertate a Ag metalic stă la baza procesului fotografic. La fel ca și sărurile halogenurilor, sub acțiunea luminii majoritatea compușilor Ag se descompun. Deaceea aceste săruri (ca și soluțiile lor) sunt de obiceiu păstrate în sticle de culoare închisă.

Cu o serei de molecule și ioni (NH_3, CN′, S_2O_3'', etc.) sărurile monovalenților Ag, Cu și Au formează cu ușurință compuși complecși care în majoritatea lor sunt ușor solubili în apă. Prin formarea acestor săruri putem deci obține trecerea în soluție a multor săruri insolubile. Spre exemplu, compusul complex format după schema :



$$AgCl + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]\,Cl$$

transformă AgCl, insolubilă în apă, într'o sare ușor solubilă în NH_4OH. La compușii Cu^+ și Au^+, formarea de compuși complecși duce în multe cazuri nu numai la solubilizarea lor, ci și la o bruscă sporire a stabilității.

17. In stare umedă sărurile Cu^+ se oxidează treptat în contact cu oxigenul din aer, iar sărurile Au^+ se descompun dela sine în elemente și anume în aur trivalent și aur metalic (după relația $3\,Au^+ = Au^{+++} + 2\,Au$). O descompunere asemănătoare se observă adesea și la multe combinații de cupru monovalent în stare umedă (după schema $2\,Cu^+ = Cu^{++} + Cu$)

18. Asemănător cu sărurile de Ag se disolvă ușor în amoniac și Ag_2O. Ca rezultat al disolvării se formează un corp bazic complex $[Ag(NH_3)_2]OH$, disociat aproximativ în acelaș grad ca și NaOH. Constanta nestabilității ionului de $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ e de $9 \cdot 10^{-8}$.

19. Din elementele sărurilor *halogenate* ale monovalenților Cu, Ag și Au sunt destul de bine studiate sărurile de cupru și argint, ale căror proprietăți sunt date în tabela comparativă de mai jos :

Substanța	CuF	CuCl	CuBr	CuJ	AgF	AgCl	AgBr	AgJ
Culoarea	roșu închis	alb	alb	alb	galben	alb	gălbui	galben
Temperatura de topire (⁰C)	908	422	504	605	700	457	434	558
Solubilitatea (moli/litru)	insolub.	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	15	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$

Dintre aceștia AgF, AgCl și AgBr cristalizează după tipul sării de bucătărie, iar CuFl, CuCl, CuBr, CuJ și AgJ după tipul ZnS. Incălzite, toate aceste săruri halogenate își schimbă culoarea tinzând spre nuanțe mai închise. De exemplu clorura albă de argint devine la topire galben-portocaliu. Deoarece AgCl topită aderă bine la sticlă (și de cuarț), e indicată folosirea ei la etanșarea diferitelor puncte de contact ale aparatelor de sticlă. Trebue să se țină seamă de faptul că AgCl, când trece din starea topită în starea solidă, își mărește mult volumul.

La temperaturi de peste 1000°, toate halogenurile Cu^+ și Ag^+ sunt foarte volatile, iar la încălzire mai mare, unele fierb fără să se descompună (cum ar fi CuCl la 1366°, CuBr la 1345°, AgCl la 1550°), pe când altele se descompun încă înainte de a atinge punctul de fierbere (de exemplu AgJ). Și mai ușor (înainte de punctul de topire) se descompun la încălzire sărurile halogenate ale aurului monovalent, colorate în diferite nuanțe de galben. In ordinea Cl—Br—J stabilitatea termică a sărurilor studiate descrește simțitor.

Fluorurile de Cu^+ și Ag^+ se deosebesc mult de celelalte halogenuri, precum și între ele. Fluorura de Ag poate fi obținută cu ușurință din Ag_2O și HF. In opoziție cu celelalte săruri halogenate ale argintului, AgF e foarte solubilă în apă. Din soluții apoase ea se separă sub formă de cristale hidratate incolore, ușor delicvescente ($AgF \cdot H_2O$ sau $AgF \cdot 2\,H_2O$, iar din soluțiile de HF concentrat ea se separă sub formă de cristale ale acizilor complecși : $H[AgF_2]$ sau $H_2[AgF_3]$. Fluorura de cupru, ce se formează prin încălzirea CuCl la peste 1000° într'o atmosferă de HF, în contrast cu AgF nu e practic solubilă nici în apă, nici în HF și se deosebește net de ceilalți compuși halogenați ai Cu^+ prin culoarea ei roșie închisă și punctul ei de topire foarte ridicat.

Datorită faptului că produșii argintului cu Cl, Br și J sunt greu solubili, în toate cazurile când soluția conține și ioni de $Ag^{\cdot}$ și halogeni, precipitatele lor brânzoase se depun cu ușurință. Pentru cupru cazul se prezintă puțin mai complicat, deoarece el nu dă săruri peroxidice ușor solubile, trebuind să pornim dela compușii cuprului bivalent, pe care să-i reducem prin încălzire cu Cu metalic. De exemplu :



$$CuCl_2 + Cu = 2\,CuCl$$

Sărurile halogenate ale aurului monovalent se obțin cel mai ușor prin descompunerea la căldură moderată a compușilor în care Au este trivalent (după ecuația $AuHal_3 = AuHal + Hal_2$) sau efectuând cu atenție reducerea lor.

20. Halogenurile de Cu^+, Ag^+ și Au^+ în stare uscată disociază ușor cu NH_3 gazos, dând naștere unei serii de compuși complecși, dintre care cel mai bogat în amoniac corespunde formulei $[E(NH_3)_3]Hal$. Amoniacații cu un conținut mai mare de NH_3 pot fi obținuți tratând halogenurile analizate cu soluții de amoniac lichid. Spre exemplu, AuCl formează în aceste condiții o sare complexă $AuCl \cdot 12\,NH_3$. De asemenea au fost obținute unele săruri halogenate complexe cu compuși ai fosforului, de compoziția $EHal \cdot PH_3$ și $EHal \cdot 2\,PH_3$.

Soluția amoniacală apoasă disolvă ușor majoritatea sărurilor halogenurilor de Cu^+ și Ag^+ (afară de cele mai greu solubile CuF, AgJ și în parte AgBr), formând compuși complecși ce conțin în special ioni $[E(NH_3)_2]^{\cdot}$. Dimpotrivă, derivații monovalenți ai aurului formează cu apa amoniacală un sediment cristalin incolor, greu solubil, de compoziție $[AuNH_3]Hal$.

In soluții concentrate de hidroacizi ai halogenurilor și ai sărurilor alcaline, halogenurile $Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ și $Au^{\cdot}$ sunt sensibil solubile, în special la încălzire. Trecerea în soluție e condiționată de formarea acizilor complecși (în deosebi de tipul $H[EHal_2]$) sau sărurilor lor alcaline (dintre care cele mai multe au fost obținute în stare solidă, cum sunt, de exemplu, cele cenușii-sidefii ale $H[CuCl_2]$, cristalele incolore ale $K[AgJ_2]$, $K_2[AgJ_3]$, $Na[AuCl_2]$ etc. Compușii complecși de acest tip sunt relativ puțin stabili. E interesant de remarcat că cifra de coordinație pentru Ag^+ depinde foarte mult de natura halogenului : cei mai stabili în cazul clorului și iodului sunt ionii de diferite tipuri și anume $[AgCl_2]^-$ și $[AgJ_4]^{3-}$ (Korenman, 1946).

Halogenurile argintului sunt sensibil solubile și în acid azotic concentrat fierbinte. Prin răcirea soluțiilor de acest fel se separă săruri duble de $AgNO_3$ și sarea de argint a halogenului respectiv caracterizată prin puncte precise de topire : $AgNO_3 \cdot AgCl$ la 160°, $AgNO_3 \cdot AgBr$ la 182° '$AgNO_3 \cdot AgJ$ la 94°, 2 $AgNO_3 \cdot AgJ$ la 105°.

21. Soluțiile amoniacale și clorhidrice de CuCl se colorează repede la aer (în albastru, respectiv verde) ca urmare a oxidării treptate dela Cu^+ la Cu^{++}. In analiza gazelor aceste soluții sunt uneori folosite pentru captarea oxidului de carbon. Acesta este absorbit de ele la rece și cedat la cald. Din aceste soluții foarte saturate cu oxid de carbon se poate separa

o substanță solidă cu compoziția $CuCl \cdot CO \cdot 2\,H_2O$. Produsul anhidru de adiție, corespunzător ($CuCl \cdot CO$) se formează numai la presiuni mari. El se prezintă sub forma unei pulberi albe, afânate, care în contact cu aerul degajă repede CO. Un compus analog al aurului ($AuCl \cdot CO$) se poate obține încălzind $AuCl_3$ până la 95° într'o atmosferă de oxid de carbon.

22. O însușire interesantă a AgJ este *conductibilitatea ei electrometalică* (care este stabilă la peste 146°); în stare cristalină ea se caracterizează printr'o structură complexă a rețelei cristaline, care e cu circa 15% mai mică în volum în comparație cu forma ei obișnuită. Conductibilitatea ei electrică este aproximativ de două ori mai mare decât pentru soluțiile electrolitice cu conductibilitatea electrică maximă, iar în apropierea punctului de trecere, ea depășește aproape de 4000 de ori conductibilitatea AgJ (în calitate de compus stabil în condiții normale și care cristalizează după tipul ZnS). Este de asemenea interesant faptul că această conductibilitate electrică a AgJ solidă la temperatura de topire (558°) este chiar ceva mai mare decât a celei topite în timp ce la celelalte săruri topirea e însoțită de o bruscă creștere a acestei conductibilități (de exemplu, pentru NaCl, ea crește de 3000 ori). Transportul parțial de curent prin electroni (și nu prin ioni) e caracteristic și pentru AgBr și AgCl solide, care totuși se supun regulii generale, așa cum se vede din cifrele de mai jos, referitoare la conductibilitatea electrică corespunzătoare punctelor de topire:

(AgCl solid = 1):	AgCl	AgBr	AgJ
In stare solidă	1	4,4	22,0
In stare topită	31,2	23,0	19,7

23. O însușire practică importantă o au sărurile solubile halogenate de argint și care sub acțiunea luminii se manifestă printr'o descompunere lentă în argint metalic și halogeni liberi, după schema:



$$2\,AgHal = 2\,Ag + Hal_2$$

Această descompunere e provocată în special de razele albastru-violete ale spectrului, în timp ce razele roșii se dovedesc inactive. E interesant că prin coborîrea temperaturii, sensibilitatea la lumină a sărurilor halogenate ale argintului scade simțitor. Astfel la temperatura aerului lichid, AgCl pură nu se descompune nici după o lungă expunere la lumină.

Astfel de reacții chimice, ce se produc sub acțiunea luminii, poartă numele de reacții *fotochimice*. In funcție de faptul că însuși procesul studiat este exo- sau endotermic importanța rezelor de lumină pentru desfășurarea lui e sensibil diferită. In primul caz (de exemplu la formarea HCl din elemente — VII, § 2, 7), lumina e necesară numai pentru faza inițială a reacției, care apoi poate continua și în întuneric. Dimpotrivă, în cel de al doilea caz (ca exemplu poate servi descompunerea sărurilor halogenate de argint citate mai sus), reacția poate decurge numai în măsura consumului de energie luminoasă, prin a cărei întrerupere ea se oprește.

24. Pe această sensibilitate la lumină a sărurilor halogenate ale argintului, se bazează întrebuințarea lor în *fotografie*. Plăcile și filmele fotografice folosite azi sunt făcute dintr'un strat de soluție coloidală a sării halogenate de argint (cel mai des AgBr) în gelatină, aplicată pe sticlă sau celuloid. Expunerea la lumină a unor astfel de plăci sau pelicule provoacă descompunerea halogenurii de argint ce o acoperă, halogenul formând cu gelatina un compus chimic, iar argintul depunându-se în cristalele mici inițiale. Aceste cristale vor fi cu atât mai multe pe o suprafață dată, cu cât porțiunea respectivă a plăcii sau filmului a fost luminată mai intens. Astfel, cu toată omogeneitatea superficială a plăcii sau peliculei ce se află sub acțiunea luminii, ea va conține o „imagine negativă" a obiectului fotografiat.

Pentru ca imaginea să devină vizibilă, placa sau filmul se supun *developării*, care constă în punerea în libertate pe cale chimică a sării halogenate de argint. Ca developant se folosește de obiceiu un reactiv organic oarecare. O importanță esențială pentru developare îl constitue faptul că eliberarea argintului metalic din halogenura respectivă se produce cel mai repede în apropierea directă a cristalelor embrionare de argint metalic. Acest fenomen e probabil condiționat de adsorpția ce pe de o parte o exercită asupra lor developantul, iar pe de altă parte de rolul cristalelor inițiale ca centre de cristalizare pentru argintul metalic ce se separă.

După ce prin developare s'a obținut o imagine vizibilă suficient de clară, placa sau filmul urmează să fie fixate spre a le anihila sensibilitatea față de acțiunea ulterioară a luminii. Fixajul constă în extragerea sărurilor de argint ce mai rămân nedescompuse din

stratul sensibil la lumină. Ca fixator se folosește de obiceiu o soluție de hiposulfit care disolvă ușor sărurile halogenate de argint, formând compuși complecși, după schema :



$$2\,Na_2S_2O_3 + AgHal = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaHal$$

Imaginea vizibilă și stabilă obținută prin developare și fixare constitue negativul, adică imaginea inversă celei reale, deoarece părțile ei întunecoase corespund celor luminoase ale obiectului fotografiat și invers. Spre a obține imaginea reală, negativul e așezat pe o altă placă, peliculă sau hârtie, având la suprafață un strat sensibil la lumină (cel mai des format din AgCl) și este expus la acțiunea luminii. Deoarece lumina trece mai ușor prin părțile luminoase ale negativului și mai greu prin cele mai întunecoase, raportul dintre lumină și umbră se inversează și la o astfel de „tipărire" a fotografiei imaginea devine corespunzătoare obiectului fotografiat. Fotografia astfel obținută (pozitivul) e supusă apoi developării și fixării sau numai ultimei operațiuni (dacă stratul sensibil la lumină a fost preparat în vederea obținerii imaginei directe pe cale fotochimică).

25. Foarte apropiate de sărurile halogenate ale Cu^+, Ag^+ și Au^+ sunt *cianurile* lor : CuCN și AgCN, albe și AuCN galbenă. Pentru CuCN temperatura de topire e de circa 475°, iar cianurile de Ag și Au se descompun chiar înainte de atingerea acestei temperaturi. Este interesant de remarcat că un cristal de AgCN e compus dintr'o infinitate de lanțuri lineare de tipul $\cdots Ag-C{\equiv}N\cdots Ag-C{\equiv}N\cdots$, adică argintul e legat nu numai cu carbonul, ci și cu azotul anionului cianic.

Toate trei sărurile sunt aproape insolubile în apă și în acizi diluați, însă se disolvă mai mult sau mai puțin în substanțe ce formează cu ionii elementelor date compuși complecși (NH_3, $Na_2S_2O_3$ etc.). Aceste săruri sunt foarte solubile în prezența cianurilor metalelor alcaline. In asemenea cazuri se formează săruri complexe incolore, foarte stabile și ușor solubile în apă de tipul $M[E(CN)_2]$. Se cunosc și săruri complexe superioare de tipul $M_2[E(CN)_3]$ și $M_3[E(CN)_4]$.

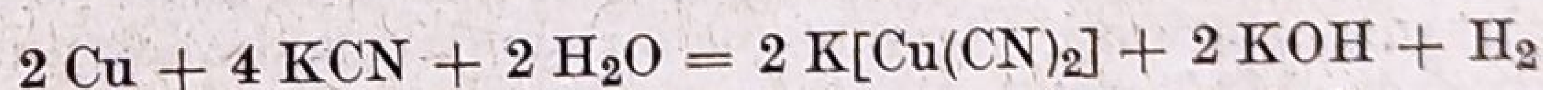
26. Datorită stabilității excepționale de care dau dovadă cianurile complexe, disocierea anionilor după schema :



$$[E(CN)_2]' \rightleftarrows E^{\cdot} + 2\,CN'$$

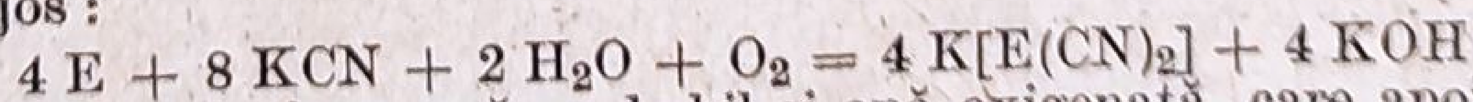
e foarte puțin importantă și concentrarea de cationi $E^{\cdot}$ în soluție (în special în prezența unui exces de CN') e extrem de mică. In consecință, dacă soluția ce conține ioni CN' e pusă în prezența unei sări a elementului, greu solubilă, cationul din soluție se va lega sub formă de anion complex. Consecința acestui fapt va fi o trecere ulterioară de ioni ai $E^{\cdot}$ în soluție, noua lor combinare etc., până în clipa completei treceri în soluție a sării respective. In modul acesta se desfășoară lucrurile în reacțiile dintre diferitele săruri greu solubile ale Cu, Ag și Au cu KCN, precum și $Na_2S_2O_3$, NH_3 etc. Probabil că nu orice sare greu solubilă va trece în soluție, ca urmare a formării sărurilor complexe, ci numai acea sare care va da în soluție o concentrare mai mare de cationi ai $E^{\cdot}$ decât aceea care ar corespunde echilibrului de disociere a ionului complex dat (IX, § 2, 9).

27. Din cele de mai sus (V, § 7, 3) am văzut că în jurul oricărei suprafețe metalice scufundate într'o soluție apoasă se produce o concentrare oarecare de cationi, care depinde de locul pe care metalul îl ocupă în serie. Concentrația produsă de $Cu^{\cdot}$ este mai mare decât ar corespunde echilibrului disocierii $[Cu(CN)_2]'$ în exces de CN'. In consecință acest echilibru $Cu + H^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + H$ în soluție concentrată de KCN se deplasează spre dreapta și cuprul se disolvă, punând în libertate hidrogenul, conform ecuației sumare de mai jos :



$$2\,Cu + 4\,KCN + 2\,H_2O = 2\,K[Cu(CN)_2] + 2\,KOH + H_2$$

Așezate în seria tensiunilor în dreapta, Cu, Ag și Au au la suprafață o concentrație a ionilor $E^{\cdot}$ mai mică decât ar corespunde echilibrului disocierii ionilor lor complecși. De aceea ambele metale nu se disolvă dela sine în KCN. In prezența oxidanților, reacția se produce totuși, deoarece în acest caz echilibrul $E + H^{\cdot} \rightleftarrows E^{\cdot} + H$ se deplasează spre dreapta în dauna legăturii nu numai cu $E^{\cdot}$, ci și cu hidrogenul (pe calea oxidării lui până la apă). Astfel în prezența oxigenului din aer, aurul și argintul se disolvă în KCN potrivit ecuației sumare de mai jos :



$$4\,E + 8\,KCN + 2\,H_2O + O_2 = 4\,K[E(CN)_2] + 4\,KOH$$

Ca produs intermediar se formează probabil și apă oxigenată, care apoi se pierde pentru oxidările ce urmează.

28. Soluțiile de cianuri complexe ale argintului și aurului sunt adesea folosite pentru aurirea și argintarea prin electroliză a altor metale, în special a cuprului. Procesul

acesta (așa numita *galvanoplastie*) se reduce la acoperirea suprafeței unui metal comun cu un strat foarte subțire, dar compact, de Ag sau Au cu scopul de a-l feri de influența agenților atmosferici și a-i da un aspect mai estetic. Spre a obține efectul dorit, nu ne putem folosi de reacția simplă de înlocuire a argintului sau aurului din soluțiile sărurilor lor, deoarece stratul ce acoperă metalul obținut pe această cale ar fi afânat și nu s'ar menține pe suprafața respectivă.

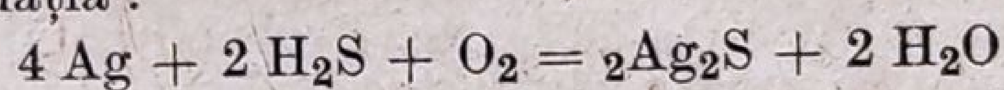
Datorită concentrației extrem de mici a ionilor de Ag și Au în soluțiile obținute prin disolvarea cianurilor lor complexe, cuprul introdus într'o astfel de soluție de Ag sau de Au, nu le înlocuește și ele încep să se depună pe suprafața de Cu, numai la trecerea curentului electric. Obiectul ce urmează să fie argintat sau aurit, servește drept catod, iar anodul îl constitue o placă de argint sau de aur metalic. Pe măsură ce se produce reacția, anodul se uzează treptat, iar pe catod se depune un strat compact de Ag sau de Au.

29. Dintre celelalte săruri ale Cu^+, Ag^+ și Au^+ în practică se întâlnesc aproape exclusiv derivații argintului. In tabela ce urmează sunt cuprinse datele comparative ale câtorva dintre aceste săruri, în legătură cu culoarea și solubilitatea lor în apă (în moli la litru de H_2O, în condiții normale).

Anion	NO_3'	CH_3COO'	SO_4''	NO_2'	CO_3''	AsO_3'''	AsO_4'''	PO_4'''	CN'	SCN'	S''
Culoarea sării	albă	albă	albă	gălbui	gălbui	galben	brun	galben	albă	albă	neagră
Solubilitatea	13	$6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-17}$

Din cele de mai sus rezultă că majoritatea sărurilor argintului sunt greu solubile în apă, iar multe din ele sunt colorate. In soluțiile concentrate de săruri ale metalelor alcaline, sărurile greu solubile ale argintului devin de obiceiu mai mult sau mai puțin ușor solubile în urma formării compușilor complecși. Nitratul de argint e foarte folosit în medicină (adesea sub formă de creioane, conținând : o parte $AgNO_3$ și două părți KNO_3 sub denumirea de „piatra iadului") cât și la fabricarea oglinzilor.

30. *Sulfurile* de Cu^+, Ag^+ și Au^+ nu sunt din punct de vedere practic solubile în apă și în acizi diluați. Cu_2S, de coloare cenușie închisă, se întâlnește adesea în natură și constitue un minereu foarte important în metalurgia cuprului. Ag_2S, de culoare neagră, este cea mai greu solubilă sare a argintului ; de aceea se depune sub formă de ion S'', separându-se din soluțiile tuturor compușilor ei. Formarea Ag_2S se produce de asemenea sub acțiunea H_2S (în prezența umidității și a oxigenului din aer) asupra argintului metalic. Reacția are loc după ecuația :



$$4\,Ag + 2\,H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2\,H_2O$$

și se produce lent în condiții normale. Astfel se explică înnegrirea treptată a obiectelor casnice de argint.

Sulfura neagră-cafenie a aurului monovalent (cenușie în stare umedă), poate fi cel mai ușor obținută prin acțiunea H_2S asupra unei soluții acidulate de $K[Au(CN)_2]$. Deoarece reacția de mai jos e reversibilă, soluția trebue să fie saturată cu H_2S.



$$2\,[Au(CN)_2]' + S'' \rightleftarrows Au_2S + 4\,CN'$$

Pe reversibilitatea unei reacții analoage pentru Ag_2S se bazează uneori metoda industrială de obținere a argintului din minereurile sale sulfuroase. Spre a deplasa reacția de mai sus spre stânga, ionii S'' sunt înlăturați prin oxidarea lor (cu oxigen din aerul ce se trece prin soluție) până la ionii de S_2O_3'', SO_4'' și SCN'.

Sulfurile Cu, Ag și Au (monovalente) sunt adesea solubile în soluțiile de sulfuri alcaline în urma formării tiosărurilor. Trecerea în soluție se face cel mai ușor în cazul Au^+ pentru tiosărurile cărora le sunt mai caracteristice tipurile $M[AuS]$ și $M_3[AuS_2]$. Tioacizii liberi, obținuți din soluțiile lor prin acidulare, sunt nestabili și se descompun imediat în Au_2S și H_2S.

31. După cum s'a arătat și mai sus, cuprul și analogii lui nu se combină direct cu carbonul. Totuși *carburile* de Cu^+ și Ag^+ pot fi obținute pe cale indirectă, prin acțiunea acetilenei asupra soluțiilor sărurilor amoniacale ale ambelor elemente (sau asupra soluției alcoolice a $AgNO_3$). Carburile (sau mai precis acetilurile), ce se formează în acest caz, sunt practic insolubile și sedimentează sub formă de amestec de Cu_2C_2, roșu cafeniu și Ag_2C_2 alb. In stare uscată ambele sunt extrem de explozive. Se cunoaște și carbura cuprului bivalent CuC_2.

32. Elementele din subgrupa cuprului nu se combină, de asemenea, direct cu *azotul*. *Azotura* de cupru (Cu_3N), verde închisă, poate fi obținută prin acțiunea amoniacului asupra CuF_2 la temperatura de 280°. Această azotură e stabilă în aer, în condiții normale, însă se descompune în prezența acizilor diluați. Incălzirea Cu_3N la peste 300°, provoacă descompunerea ei în elemente. Azotura analoagă de Ag se formează treptat într'o soluție amoniacală a sărurilor de Ag. Dacă aceste soluții stau timp îndelungat, Ag_3N se depune la fundul vasului sub formă de sediment negru, extrem de exploziv chiar în stare umedă.

33. Prin acțiunea NO_2 asupra cuprului pulverizat obținut prin reducere la 25...30°, se formează compusul de forma Cu_2NO_2, care, după cum se vede, trebue considerat ca o sare a H_2NO_2 (IX, § 3, 19). Acesta reprezintă o substanță brună, stabilă în aer uscat, care însă se descompune violent în apă cu separare de NO.

34. Prin încălzirea soluției apoase de $CuSO_4$ cu acid hipofosforos H_3PO_2 la 40...50°, se separă lent un precipitat roșu-cafeniu, în care raportul dintre cupru și hidrogen corespunde îndeaproape formulei CuH. Formarea acestei substanțe decurge cu absorpție de căldură (5 kcal/mol-g). In stare umedă, *hidrura* de cupru se oxidează ușor. Uscată cu precauție și apoi încălzită, degajă hidrogenul care se aprinde și arde în contact cu aerul.

Prin acțiunea hidrogenului născând (IV, § 1, 14) asupra argintului metalic, se formează *hidrura* de argint solidă. Ea reprezintă o substanță albă, stabilă într'o atmosferă de hidrogen până la 500°, fiind însă imediat descompusă de apă în H_2 și Ag_2O. Formarea unei hidruri asemănătoare, dar mai puțin stabile, se constată și în cazul aurului.

Dintre compușii în care elementele subgrupei cuprului sunt *bivalente* numai derivații direcți au fost îndeaproape studiați și au o importanță practică. *Oxidul* negru de cupru (CuO), care corespunde acestui valențe, se întâlnește uneori în natură și poate fi ușor obținut prin pirogenarea cuprului metalic în aer. In apă el este insolubil, în acizi se disolvă ușor formând sărurile respective.

Hidroxidul $[Cu(OH)_2]$ care corespunde oxidului de cupru se obține sub forma unui precipitat albastru prin acțiunea unui exces alcalin asupra soluției sărurilor de $Cu^{\cdot\cdot}$. In apă el este practic insolubil, iar prin încălzire disociază apa ușor și trece în CuO. Această trecere se produce prin fierberea unui lichid ce conține $Cu(OH)_2$.

35. La încălzire oxidul de cupru este destul de stabil, descompunerea în Cu_2O și oxigen începând abia la peste 800°. Intr'o atmosferă de hidrogen, CuO se reduce ușor la 250° până la metalul pur prin pirogenare cu carbon. CuO își găsește o aplicare practică îndeosebi la fabricarea sticlei colorate și a emailurilor, a măștilor contra gazelor și în medicină.

36. In procesul de neutralizare a soluțiilor acide, $Cu(OH)_2$ precipită la $pH = 5{,}3$. Prin precipitarea soluției de $CuSO_4$ cu alcali în prezența $(NH_4)_2SO_4$, hidroxidul de cupru se poate obține în stare cristalină. Sub această formă este mult mai stabil și suportă ma ales o uscare la 100° fără a se descompune.

37. Intr'un exces de soluție a unei baze puternice (de pildă NaOH), hidroxidul de cupru este solubil în parte, formându-se *cupriți* albaștri ($NaHCuO_2$, Na_2CuO_2). Aceștia sunt însă foarte instabili și prin diluarea soluției cu apă se descompun, separându-se într'un precipitat de $Cu(OH)_2$. Aceasta dovedește că însușirile acide ale hidroxidului de cupru se manifestă foarte slab.

38. In stare solidă s'au obținut din cupriți numai derivații unora dintre metalele alcaline și alcalino-pământoase. Socotind după numărul moleculelor de apă de cristalizare, ei au o structură complexă. De pildă cupritului albastru închis de sodiu îi corespunde formula $Na_2[Cu(OH)_4]$, celui albastru de bariu formula $Ba_2[Cu(OH)_6]$. Acest proces se confirmă indirect și prin dificultatea deshidratării compușilor studiați. Astfel prima dintre sărurile de mai sus disociază apa numai la peste 180°, iar cea de a doua numai la peste 250°.

Pentru hidroxidul de cupru însușirile bazice sunt cele mai caracteristice. Cu acizii el formează ușor *săruri*, în majoritate solubile în apă (fig. 363).

In soluțiile apoase destul de diluate, culoarea tuturor sărurilor cuprului bivalent cu anionii incolori este azurie (culoarea ionului hidratat de $Cu^{\cdot\cdot}$). La fel sunt colorate majoritatea sărurilor solide ce conțin apă de cristalizare, cel mai important din punct de vedere practic fiind însă derivatul cuprului bivalent, *piatra vânătă* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Dimpotrivă, în stare anhidră, culoarea Cu^{++} variază foarte mult.

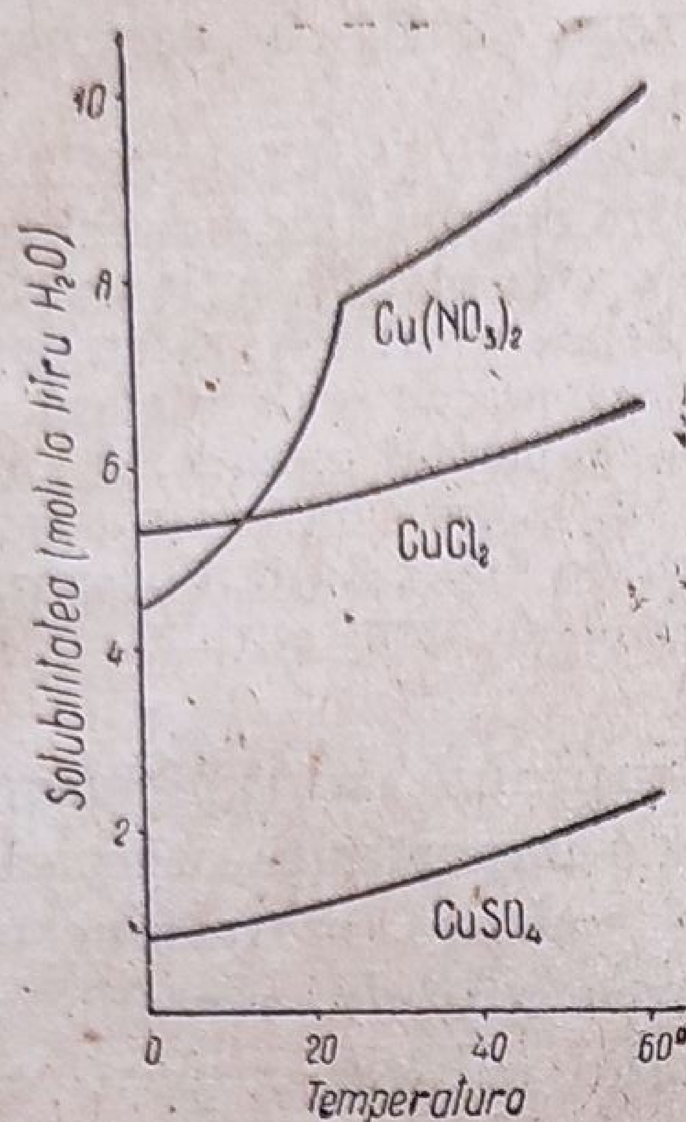


Fig. 363.— Solubilitatea sărurilor de cupru.

Deoarece însușirile bazice ale $Cu(OH)_2$ se manifestă destul de slab, sărurile de Cu^{++} cu acizi puternici dau o reacție slabă în soluție (printr'o hidroliză parțială). Formațiile complexe ale cuprului bivalent sunt foarte caracteristice. Aceasta rezultă și din faptul că mai toate sărurile de Cu^{++} se separă din soluții sub formă de hidrați cristalini. Cu sărurile respective ale metalelor alcaline, sărurile de Cu^{++} dau compuși dubli ce conțin cuprul în compoziția anionilor complecși (de exemplu $[CuCl_4]^{2-}$). Însă în soluție ei sunt relativ nestabili și se descompun ușor. Mult mai caracteristic este prin stabilitatea lui cationul complex al cuprului $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, de culoare albastră, care se formează imediat prin adăugarea amoniacului în exces la soluțiile sărurilor de Cu^{++}. Amoniacul poate servi în această privință ca reactiv pentru cupru.

39. Pentru constanta de nestabilitate a complexului amoniacal al cuprului bivalent s'a obținut următoarea valoare:

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]^4}{[Cu\,(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

Mai stabili sunt complecșii cuprului monovalent.

40. Sărurile *halogenate* ale Cu^{++} cu anionii de F^-, Cl^- și Br^-, se separă de obiceiu din soluții sub formă de hidrați cristalini, corespunzători formulei $CuHal_2 \cdot 2\,H_2O$. Dintre aceștia sarea albastră de fluor este relativ greu solubilă, dimpotrivă clorura albastră și bromura verde cafenie se disolvă ușor atât în apă cât și în mulți solvenți organici. Aceste două săruri sunt delicvescente. In stare anhidră CuF_2 este de coloare albă, $CuCl_2$ e cafeniu închis și $CuBr_2$ de coloare neagră. Iodura de cupru (CuJ_2) încă n'a fost obținută.

Chiar numai în prezența unor urme de apă $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ își schimbă coloarea albastră în verde închis. Adăugând cantități foarte mici de H_2O se obține o soluție cafenie închisă, a cărei diluare este însoțită de o schimbare a colorii inițiale în verde și în cele din urmă în azuriu (colorația ionilor de $Cu^{\cdot\cdot}$ complet hidratați). Clorura de cupru este solubilă nu numai în apă, ci și într'o serie de solvenți organici, precum se vede din datele de mai jos (milmol $CuCl_2$, la un mol de solvent, la condiții obișnuite):

H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	n-C_3H_7OH	n-C_4H_9OH	acetona	eterul
103	135	185	190	98	12	0,5

Acizii halogenilor respectivi formează ușor cu sărurile alcaline ale halogenurilor de cupru compuși complecși, cel mai des de tipul $M[CuHal_3]$ și $M_2[CuHal_4]$. Majoritatea acestora mai cuprinde și apă de cristalizare. Astfel $H[CuBr_3] \cdot 10\,H_2O$, de coloare neagră, $H[CuCl_3] \cdot 3H_2O$, $H_2[CuCl_4] \cdot 5\,H_2O$ și $Li[CuCl_3] \cdot 2\,H_2O$, de culoare roșie, precum și compușii complecși de $CuCl_2$, ce conțin apă de cristalizare, cu clorurile altor metale alcaline, acestea având îndeobște nuanțe albastre diferite. Prin adăugarea treptată de soluție concentrată de $CuBr_2$ într'o soluție concentrată de NH_4Br ce conține amoniac, se poate obține și un complex

de forma $(NH_4)_2 [Cu(NH_3)_2Br_4]$ corespunzând cifrei de coordinaţie 6, fapt puţin caracteristic pentru cupru. S'au mai separat şi alţi complecşi de acelaş tip.

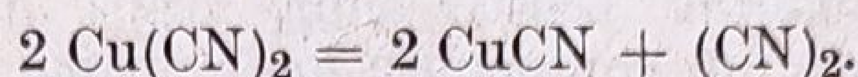
Prin calcinarea $CuCl_2$ anhidră la 500°, aceasta se descompune în CuCl şi clor. La $CuBr_2$ descompunerea decurge mult mai uşor. *Iodura* de cupru (CuJ_2) devine însă instabilă chiar în condiţii normale. Din această cauză reacţia $Cu^{\cdot\cdot}$ şi J' este însoţită de formarea cuprului iodat CuJ, cu o separare concomitentă a iodului liber :



$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,J' = 2\,CuJ + J_2$$

Această reacţie e folosită pentru determinarea cantitativă a cuprului.

41. Asemenea iodurilor sunt nestabile şi *cianurile* cuprului $[Cu(CN)_2]$ de culoare galbenă-cafenie, precum şi *rodanurile* $[Cu(SCN)_2]$ cuprului bivalent ; ambele săruri precipită sub acţiunea ionilor de CN' sau SCN' asupra excesului de ioni de $Cu^{\cdot\cdot}$. Chiar la temperatură obişnuită ele se descompun încetul cu încetul (mai lent decât CuJ_2) cu separarea cianurii sau rodanurii respective a cuprului monovalent. Pentru obţinerea în laborator a cianului se foloseşte descompunerea rapidă şi completă a $[Cu(CN)_2]$ prin încălzire, după schema :



$$2\,Cu(CN)_2 = 2\,CuCN + (CN)_2.$$

Spre deosebire de cianura de cupru, unii derivaţi complecşi sunt perfect stabili în condiţii normale. Astfel prin acţiunea excesului de KCN asupra sărurilor de $Cu^{\cdot\cdot}$, rezultă o sare complexă cu compoziţia $K_2[Cu(CN)_4]$, care poate fi separată apoi din soluţie sub formă de cristale incolore, foarte solubile în apă. Nu s'au obţinut până acum compuşii complecşi ai rodanurii de cupru.

42. *Azotatul* cuprului bivalent se separă în condiţii obişnuite sub formă de cristale albastre, delicvescente şi are compoziţia $Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$. La temperaturi mai înalte se poate separa un hidrat cristalin albastru, stabil la aer, având compoziţia $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$. Ambele săruri sunt uşor solubile în apă, precum şi în unii solvenţi organici. Nitratul anhidru al cuprului bivalent este de culoare albă.

43. *Carbonatul* normal al cuprului ($CuCO_3$) încă n'a fost obţinut. In locul lui, prin reacţia dintre $Cu^{\cdot\cdot}$ şi CO_3'' precipită săruri bazice greu solubile şi care se întâlnesc în natură sub forma unor minerale foarte frumoase : *malachitul*, verde, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ şi *azuritul*, albastru, $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. De asemenea se cunosc unii carbonaţi complecşi, ca de pildă $K_2[Cu(CO_3)_2]$, albastru închis. Datorită modului de formare, precipitatul carbonaţilor bazici de Cu^{++} se disolvă într'un exces de carbonat bazic.

44. *Sulfatul* cuprului bivalent este sarea cea mai importantă din punct de vedere practic şi serveşte ca produs iniţial la obţinerea celorlalţi compuşi. Sulfatul de cupru se utilizează sub formă de cristal hidratat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (piatra vânătă) în combaterea agenţilor vătămători din agricultură, la obţinerea prin separare a diferitelor vopsele minerale, la impregnarea lemnului (împotriva putrezirii etc.). Cât este de folosit sulfatul de cupru se vede din faptul că numai Italia singură utilizează anual 100 000 tone în lupta contra agenţilor nocivi din agricultură. In tehnică sulfatul de cupru se obţine prin tratarea deşeurilor de cupru metalic sau a CuO cu acid sulfuric.

In aer uscat, sulfatul de cupru se svântă în parte şi devine un cristal hidratat de forma $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$, a cărui încălzire duce apoi la separarea apei, formându-se însă mai întâi $CuSO_4 \cdot H_2O$ şi pe urmă sulfatul anhidru de cupru. In aer acesta este incolor, însă fiind higroscopic, se umezeşte în albăstrindu-se prin formare de cristale hidratate. Cu sulfaţii metalelor alcaline şi cu amoniul, $CuSO_4$ formează uşor săruri complexe care în majoritate corespund formulei $M_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6\,H_2O$.

45. *Sulfura* neagră a cuprului bivalent (CuS) se obţine pe loc prin reacţia ionilor de $Cu^{\cdot\cdot}$ şi S'' într'un mediu puţin acid. In apă şi în acizi diluaţi această sulfură este practic insolubilă. Se disolvă puţin în $(NH_4)_2S$ şi e uşor solubilă în soluţiile polisulfurilor metalelor alcaline şi într'un exces de sulfat de amoniu. In stare umedă CuS se oxidează încetul cu încetul, formând sulfatul de cupru. Obţinută pe cale uscată, sulfura de cupru e destul de bună conducătoare de electricitate.

46. Prin acţiunea soluţiei de KOH cât şi de H_2O_2 asupra soluţiei alcoolice de $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, răcite până la temperatura de − 50°, precipită *bioxidul* negru de cupru CuO_2. In stare hidratată, acesta se formează de asemenea şi prin acţiunea H_2O_2 asupra soluţiilor de $CuSO_4$, ce conţin puţin Na_2CO_3. Structura de peroxid se evidenţiază prin separarea H_2O_2 la tratarea compusului studiat cu acizi diluaţi.

47. Prin tratarea soluţiei de $AgNO_3$ cu un amestec de Na_2CO_3 şi $K_2S_2O_8$, se obţine un precipitat negru de oxid de argint AgO. Acesta nu se modifică nici chiar printr o

fierbere îndelungată în apă. Dintre compușii argintului *bivalent* ce corespund acestui oxid, s'au separat numai fluorura (AgF_2) și unele săruri complexe prin înlocuirea cu compuși organici, ca de exemplu derivatul piridinei $[Ag(NC_5H_5)_4](NO_3)_2$. Aceasta reprezintă o substanță cristalină galbenă-portocalie, cu puternice însușiri oxidante (manganul bivalent este oxidat până la heptavalent). Sub acțiunea ozonului asupra soluției azotice de $AgNO_3$ se observă o înnegrire treptată a lichidului, condiționată, precum se vede, de formarea nitratului solubil al argintului bivalent, care apoi se descompune în apă cu degajare de oxigen.

Fluorura de Ag se poate obține prin acțiunea fluorului asupra Ag pulverizat, reacția fiind însoțită de o degajare puternică de căldură (85 kcal/mol-g). Este o substanță neagră-cafenie, ce se topește la aproape 690°. Apa descompune imediat AgF_2 și formează AgF, HF și oxigen cu un conținut însemnat de ozon.

48. Prin acțiunea clorului uscat asupra prafului de Au se formează cu o degajare puternică de căldură un compus roșu închis, ce corespunde formulei brute $AuCl_2$. Se cunosc de asemenea câțiva compuși ai Au (AuO, verde închis, $AuSO_4$, roșu etc.), ce corespund formal aurului bivalent. In realitate aceștia sunt, după cum se vede, compuși complecși ce conțin concomitent în compoziția lor aur *mo-* și *trivalent*: $Au^{I}[Au^{III}Cl_4]$, $Au^{I}[Au^{III}O_2]$, etc.

Dintre compușii elementelor *trivalente* ale subgrupei cuprului sunt bine studiați numai derivații Au. Ca produs inițial, pentru obținerea lor poate servi *clorura de aur*, roșu-cafenie ($AuCl_3$) ce se formează ușor prin acțiunea unui exces de clor asupra pulberii de Au la o temperatură de aproape 200°.

Oxidul aurului trivalent — *oxidul* de aur (Au_2O_3)—se poate obține numai indirect, plecând dela $AuCl_3$. Se prezintă ca o pulbere brună închisă, insolubilă în apă și care prin încălzire pierde ușor oxigenul.

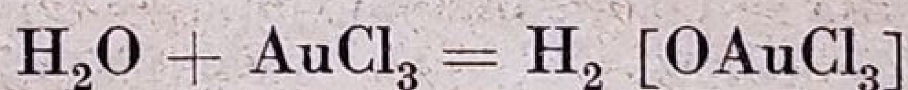
Hidroxidul brun-roșcat ce corespunde oxidului de aur $[Au(OH)_3]$, precipită prin acțiunea intensă a bazelor asupra unei soluții concentrate de $AuCl_3$.

Prin însușirile sale chimice hidroxidul de aur este un compus amfoter, a cărui funcție acidă este mai pronunțată decât cea bazică.

Sărurile de $Au(OH)_3$ cu bazele respective — *aurații* — provin din hidratul metaform ($HAuO_2$) și se produc prin disolvarea $Au(OH)_3$ în baze puternice. Sărurile ce corespund funcției fundamentale a $Au(OH)_3$ se pot obține prin disolvarea hidroxidului de aur în acizi puternici. Majoritatea derivaților aurului trivalent posedă colorațiuni caracteristice, cel mai des cu nuanțe gălbui.

49. Unii aurați [de exemplu $KAuO_2 \cdot 3\,H_2O$, galben pal, $Ba(AuO_2)_2 \cdot 5\,H_2O$ verde], s'au obținut în stare solidă. Deosebit de ușor se poate separa sarea de bariu greu solubilă. Produșii multor anioni (NO'_3, SO''_4 etc.), se cunosc numai sub formă de compuși complecși, soluțiile acestora conținând foarte puțin ioni $Au^{\cdots}$.

O particularitate caracteristică a ionului Au^{3+} este tendința lui extrem de pronunțată de a forma anioni complecși, de exemplu, în reacția $AuCl_3$ cu apa după schema:



$$H_2O + AuCl_3 = H_2\,[OAuCl_3]$$

Se obține o soluție brună-roșie de „*apă acidă*" (adică de acizi ce se formează pe socoteala adiției complexe a apei la sarea neutră), care dă cu ionii de Ag un precipitat galben, greu solubil, de sare de argint, $Ag_2\,[(OAuCl_3)]$.

In practică, cel mai obișnuit compus al aurului trivalent, care în comerț apare adesea sub denumirea falsă de clorat de aur, este *acidul cloroauric hidratat*, care se separă sub formă de ace cristaline pronunțat galbene, având compoziția

$H[AuCl_4] \cdot 4\,H_2O$ prin evaporarea unei soluții de aur în „ apă regală " cu exces de HCl. Din multele săruri ale acestui acid, cea mai importantă e *cloroauratul* de sodiu, $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ (așa numita „ sare de aur "). La fel ca și sarea acidului cloroauric multe săruri ale aurului sunt ușor solubile atât în apă cât și în unii solvenți organici (alcool, eter).

50. Dintre halogenurile aurului trivalent, în afară de $AuCl_3$, se cunoaște de asemenea *bromura de aur* ($AuBr_3$), cafenie și *iodura de aur* (AuJ_3), verde. Cu fluorul, aurul reacționează numai la 300...400°, după care compușii formați, supuși la temperaturi mai înalte, se descompun din nou. In stare pură n'a fost încă izolat.

Pentru toate halogenurile Au^{3+} este caracteristică descompunerea, ce are loc ușor prin încălzire, după schema : $AuHal_3 = AuHal + Hal_2$. In cazul $AuCl_3$, această descompunere începe la circa 250°, în cazul $AuBr_3$ la aproape 160°, iodura de aur fiind instabilă chiar la temperatura obișnuită. Studiindu-se creșterea punctului de fierbere al bromului în timpul descompunerii $AuBr_3$, când se obține acesta, s'a stabilit că greutatea moleculară a compusului corespunde formulei duble Au_2Br_6.

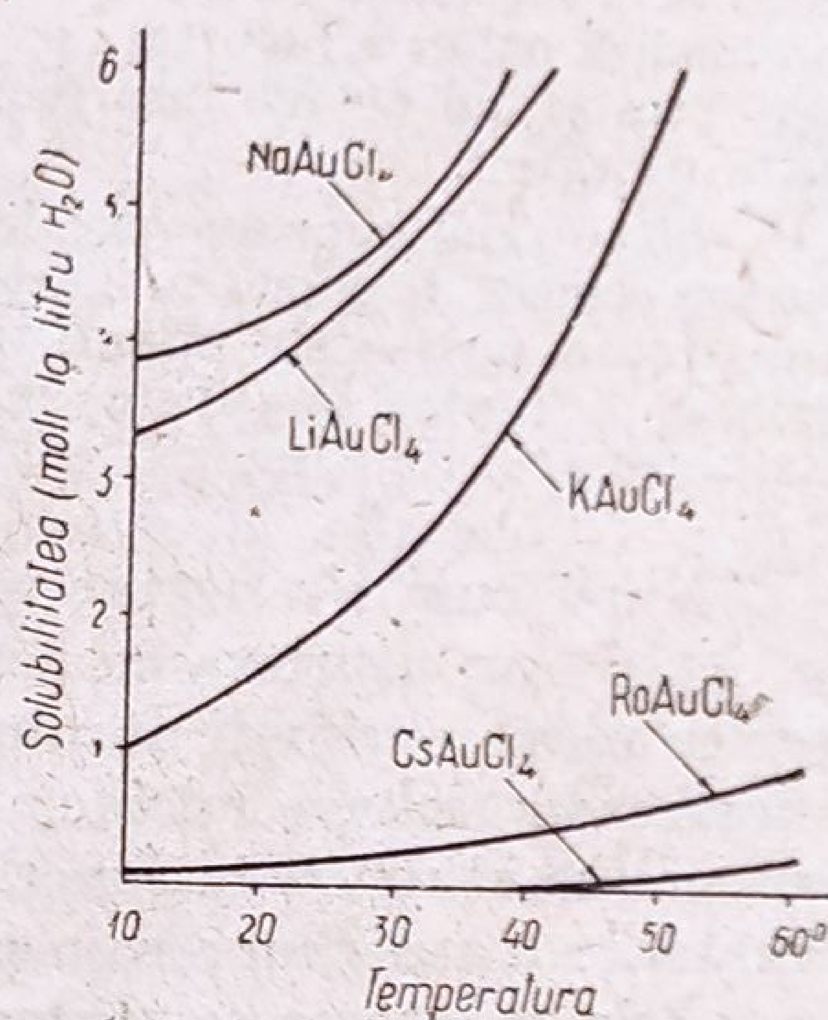


Fig. 364. — Solubilitatea cloroauraților metalelor alcaline.

Cu acizii halogenilor și cu sărurile lor, halogenurile Au^{3+} formează ușor compuși complecși, colorați diferit. Ca exemplu pot servi halogenoaurații de potasiu :

$K[AuCl_4]$	$K[AuBr_4]$	$K[AuJ_4]$
galben	roșu	negru

51. Prin acțiunea KCN asupra soluției de $AuCl_3$, aceasta din urmă se decolorează în urma formării unei *cianuri complexe* a aurului trivalent, care se separă sub formă de cristale incolore, având compoziția $K[Au(CN)_4] \cdot 1^1/_2\ H_2O$. Incălzirea hidrurii cristaline până la 200° duce la deshidratarea ei, iar printr'o încălzire continuă se produce desprinderea cianurii cu formare de $K[Au(CN)_2]$. Prin acțiunea halogenilor asupra ultimului compus complex se pot obține cu aurul trivalent complecși mixști halogenocianici de tipul $K[Au(CN)_2Hal_2]$. In afară de potasiu se cunosc complecși de același tip ai unui șir de alte metale.

Cianura acidă de aur liberă se poate obține sub formă de cristale hidratate cu compoziția $H[Au(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$, sub acțiunea HCN asupra unei soluții de clorură de aur (Raines, 1938). Această reacție e interesantă ca exemplu potrivit de reversibilitate totală a sensului proceselor, pe seama atomilor centrali : acidul cianhidric foarte slab elimină în cazul de față o clorură foarte puternică. Analog cu cianura acidă de aur, compușii acidului tiocianic n'au fost încă separați, totuși se cunosc unele săruri complexe ce-i corespund. De exemplu : $K[Au(SCN)_4]$ roșu-portocaliu.

52. *Nitratul* și *sulfatul* aurului trivalent pot exista numai în soluțiile concentrate ale acizilor respectivi. Prin diluarea acestora cu apă are loc imediat o hidroliză cu precipitarea $Au(OH)_3$. Aurul din soluțiile de acest fel se găsește, după cum se vede, în compoziția anionului complex, ceea ce se explică în parte și prin aceea că la o încălzire treptată a soluției de $Au(OH)_3$ în HNO_3 concentrat se separă cristalul hidratat al acidului complex cu compoziția $H[Au(NO_3)_4] \cdot 3\,H_2O$. In prezența sărurilor corespunzătoare ale metalelor alcaline se pot obține de asemenea azoto- și sulfatoaurații, ca de pildă sărurile galbene de potasiu : $K[Au(NO_3)_4]$ și $K[Au(SO_4)_2]$. Intr'un exces de KNO_3 se separă și sarea complexă de compoziție : $K_2H[Au(NO_3)_6]$.

Contrar sulfatului, *selenatul* aurului trivalent $Au_2(SeO_4)_3$ se cunoaște și în stare solidă. Se poate separa, sub formă de cristale galbene, pe calea evaporării unei soluții de aur în acid selenic.

53. Acțiunea H_2S la rece asupra compușilor aurului trivalent duce la formarea unui precipitat negru de Au_2S_2, iar prin încălzire la reducerea Au metalic. De aceea *sulfura*

aurului trivalent (Au_2S_3) se poate obține numai indirect. Ea reprezintă o pulbere neagră brună, care se descompune prin încălzire la 200°. Au_2S_3 este descompus de apă în Au_2S_2 și sulf. *Tioaurații* complecși (de exemplu $Na_3[AuS_3]$), sunt de asemenea instabili și în momentul formării lor ei trec imediat în tiosărurile aurului monovalent, cu desprinderea sulfului (de exemplu $Na_3[AuS_2]$).

54. Prin acțiunea amoniacului asupra compușilor aurului trivalent, se formează precipitate de un galben murdar, cu o compoziție variabilă, foarte explozive în stare uscată (așa numitul „aur detonant"). Dacă reacția se petrece în exces de NH_4Cl, se separă numai compusul *amidic* neexplozibil $(NH_2)_2AuCl$. In sfârșit, în prezența NH_4NO_3 se formează un cation complex de $[Au(NH_3)_4]^{\cdots}$ în privința căruia, pe lângă sarea azotică, se mai cunosc o serie întreagă de alte săruri.

55. Derivații argintului și cuprului *trivalenți* au fost până acum destul de puțin cercetați. Oxidul negru al argintului trivalent (sau hidratul său), se formează prin reacția dintre soluțiile concentrate de $AgNO_3$ și $K_2S_2O_8$. Indată după preparare, se stabilește prin analiză chimică raportul dintre Ag și oxigenul activ, care corespunde formuleiAg_2O_3. După scurt timp devine însă foarte repede un amestec de oxizi de forma $Ag_2O_3 \cdot 2AgO$, destul de stabil.

56. Oxidul cuprului trivalent (Cu_2O_3) se separă sub forma unei pulberi roșii prin tratarea soluției de cupru cu hidroxid de sodiu. Chiar la o încălzire de 100° oxigenul începe să se separe, iar la 400° primul trece cu totul în CuO. Fiind un oxidant puternic, Cu_2O_3 oxidează HCl, până la punerea în libertate a clorului, iar cu bazele formează *cuprați* roșii foarte nestabili de t ipu [illegible] $u(OH)_4]$.

După cum s'a arătat mai sus, este caracteristică pentru toți compușii Cu, Ag și Au, ușurința cu care ei se reduc până la metale libere. Deosebit de ușor se reduc derivații aurului, în care aurul metalic nu trece în precipitat, ci formează soluții coloidale stabile. Acestea sunt interesante prin coloritul lor, care se schimbă în funcție de dimensiunile particulelor de aur, în ordinea următoare a culorilor: roșu-purpuriu, albastru, violet, cafeniu, negru.

Prin reducerea soluțiilor amoniacale ale sărurilor de argint se pot obține pelicule de Ag metalic, care aderă ușor la sticlă. Pe aceasta se bazează fabricarea oglinzilor. Stratul lucios de argint ce se așează pe sticlă se acoperă de obiceiu cu lac, spre a-l feri de acțiunea agenților exteriori.

57. Argintul metalic obținut prin reducere își găsește o aplicare practică interesantă în tehnica sanitară și în medicină. Experiența ne-a dovedit că ionul de $Ag^{\cdot}$ dispune de însușiri bactericide pronunțate. De exemplu apa ținută timp de mai multe luni în vase de argint, este suficient de sterilizată prin concentrația infimă a ionilor de $Ag^{\cdot}$ ce se creează la simplul contact cu argintul metalic; apa se păstrează fără să se desvolte bacterii.

Aglomerarea ionilor de $Ag^{\cdot}$ în apă se face cu atât mai repede, cu cât suprafața de contact cu metalul este mai mare. Pentru creșterea la maximum a acestei suprafețe cu o cheltuială cât mai mică de metal, este indicat ca acesta să fie precipitat într'un strat foarte subțire pe grăunțe de nisip și apoi să se filtreze apa prin stratul acestui „nisip de argint". La fel se pot obține filtre potrivite pentru sterilizarea apei (mai ales la rece). Pe de altă parte, bandajele medicale făcute din tifon sau vată argintată obținute în același fel (sau numai prin presărarea pulberei coloidale de argint), acționează foarte bine la tratamentele afecțiunilor epidermice ale ulcerelor greu vindecabile. In sfârșit „apa argintată" mai poate servi ca un remediu foarte potrivit la sterilizarea și conservarea diferitelor produse alimentare.

Trebue să menționăm că un procedeu mai rapid și mai comod pentru obținerea ei este contactul direct al apei cu clorura de Ag și nu cu argintul metalic. Concentrația deAg ce se formează în soluția saturată a acestei sări, reprezintă aproximativ 10^{-5} ioni grame pe litru, în timp ce limita inferioară a acțiunii bactericide a argintului este evaluată la concentrații de ordinul $2 \cdot 10^{-11}$ la litru.

58. Purificarea unor mari cantități de apă prin utilizarea acțiunii bactericide a ionilor de $Ag^{\cdot}$ se desfășoară foarte lesne pe cale electrochimică. Pentru aceasta este suficient

să dispunem de o sursă mică de curent continuu și de două plăci de argint ca electrozi. Cu un curent de 10 miliamperi se pot steriliza peste 4000 litri de apă pe oră.

Prin compararea elementelor din ambele subgrupe ale grupei I se descoperă foarte puține trăsături comune. In special, toate metalele din grupa I se deosebesc printr'un grad superior de conductibilitate electrică, formând compuși în care ei sunt monovalenți. Totuși **Li** și analogii lui sunt numai monovalenți, pe când elementele din subgrupa cuprului se arată capabile de o valență mai mare (în cazul Cu și Au, chiar cu precădere). Cu privire la aceasta, dintre toate celelalte elemente ale subgrupei cuprului, argintul stă ceva mai aproape de metalele alcaline.

59. Este interesant că ionul de talium, monovalent, e oarecum intermediar între $Ag^{\cdot}$ și ionii metalelor alcaline (în special $K^{\cdot}$ și $Rb^{\cdot}$). Intr'adevăr, printr'o serie de însușiri, $Tl^{\cdot}$ stă foarte aproape de $Ag^{\cdot}$, iar prin alte însușiri de ionii metalelor alcaline. Astfel, analog cu hidroxizii acestor din urmă, TlOH este ușor solubil în apă și are proprietăți bazice pronunțate. Carbonatul său este de asemenea foarte solubil și are proprietăți asemănătoare cu ale sodei. La ionul de Tl^{+} lipsește însă tendința de a forma compuși complecși cu amoniacul în soluție apoasă. Multe săruri ale taliului monovalent (Tl_2SO_4, $TlClO_4$ etc.) cristalizează isomorf cu sărurile respective de K și analogii acestuia. Dimpotrivă, o serie întreagă de săruri de talium sunt asemănătoare cu sărurile respective ale argintului, de exemplu sărurile halogenate ale acestor elemente, sulfurile lor, etc.

§ 3. **Polarizarea ionilor**. Cercetând în capitolele precedente diferitele cazuri de interacțiune ale ionilor, ne-am ocupat numai de rezultatele generale (formarea unora sau altora dintre combinațiile chimice, rețele cristaline etc.), fără să ținem deloc seama de schimbările interne produse de efectul acțiunii reciproce al particulelor sub influența câmpurilor electrice. Intr'adevăr, aceste schimbări nu numai că au loc, dar, precum a arătat pentru prima oară Fajans (1923), ele apar ca participante în manifestarea fenomenelor chimice ale particulelor cercetate. De aceea influența câmpului electric asupra ionilor constitue un pas înainte pe drumul înțelegerii mai adânci a obiectului chimiei anorganice.

1. Modul de cercetare expus în prezentul paragraf, în ceea ce privește influența polarizării asupra proprietăților combinațiilor anorganice, nu trebue socotit ca singurul valabil. Celelalte două căi trasate pe tărâmul aceleiași probleme — din punctul de vedere al rezonanței (III, § 4, 4), sau al aprecierii directe a înrudirii electrice, precum și legătura dintre valențele polare și sarcina efectivă a atomilor — apar în multe cazuri ca fiind cele mai desăvârșite (III, § 4, 6; § 5, 4). Dar niciuna dintre aceste metode nu ne dă deocamdată posibilitatea de a cuprinde printr'o tratare uniformă materialul atât de variat al chimiei anorganice, într'un mod atât de larg cum o îngădue polarizarea.

Trebue să subliniem că deosebirea dintre toate cercetările expuse, se referă mai mult la modul lor de tratare decât la rezultatele obținute. De exemplu, puternica polarizare dintre doi ioni, din punct de vedere al rezultatului, este echivalentă cu influența minimă a stării de ionizare dintre atomii respectivi sau cu polaritatea minimă a legăturii acestora.

In ce privește regulile generale de polarizare ale ionilor, se pot aplica din cele spuse mai înainte și cu privire la molecule (III, § 6). Ionii ce au dipoli constanți (de exemplu OH^{-}, CN^{-}) se comportă la fel ca și moleculele, iar ionii ce nu au dipolul constant (în majoritatea cazurilor și în special toții ionii *elementari*) se aseamănă cu cei nepolari.

Polarizarea ionului elementar se manifestă prin înlocuirea nucleului său cât şi a electronilor. Deoarece straturile interioare ale ionilor sunt legate mult mai strâns de nucleu decât pătura electronică periferică, înţelegerea procesului se poate simplifica, imaginându-ne că înlocuirea faţă de nucleu ar avea loc numai în ceea ce îl priveşte pe acesta din urmă (fig. 365). Acest fel de tratare a polarizării, ca o deformare exterioară a păturii electronice, apare ca foarte potrivit în cercetarea multora dintre însuşirile ionilor.

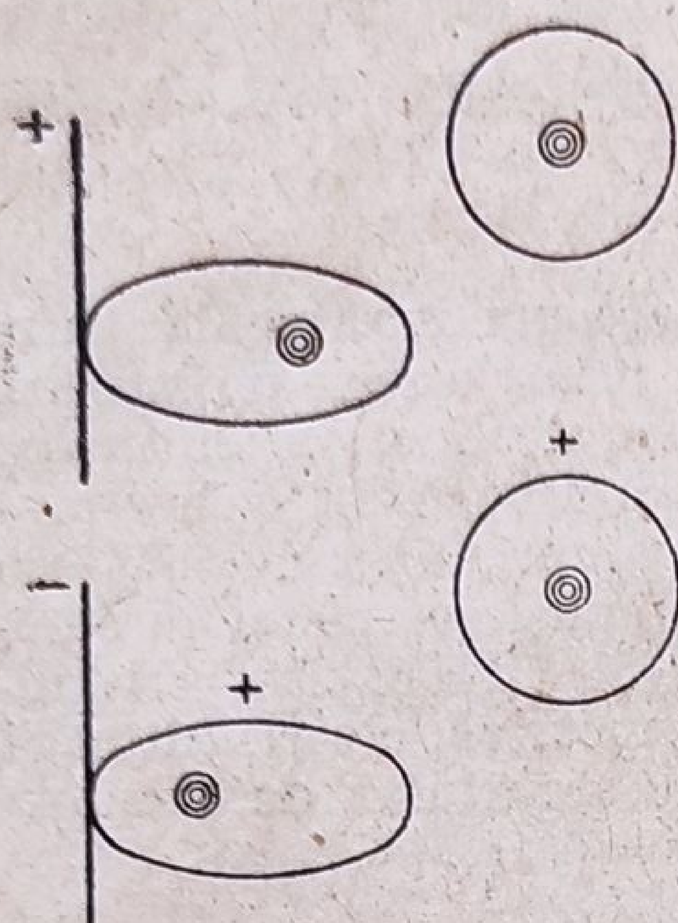


Fig. 365. — Schema deformării păturii electronice.

2. Inainte de toate, vom încerca să ne folosim de această metodă spre a ne putea orienta în privinţa deformabilităţii comparative a fiecărui ion elementar. Ca mijloc direct de cercetare apare mărimea dipolului ce se naşte în ion sub acţiunea exterioară a câmpului electric. Insă această mărime depinde, pentru un acelaşi câmp, de doi factori: de *gradul înlocuirii* orbitelor electronice ale stratului periferic şi de *numărul orbitelor* înlocuite. Se poate întâmpla totuşi ca o schimbare neînsemnată a multor orbite să aibă ca rezultat un dipol cu atât mai mare, cu cât puterea de atracţie a numărului de electroni va fi mai importantă.

Schimbarea orbitelor electronilor exteriori în câmpul electric se va desfăşura cu atât mai încet, cu cât vor fi mai puternic reţinuţi de nucleul pozitiv al ionului. Insă pentru un acelaşi număr de electroni, atracţia nucleului va varia pe măsura creşterii sarcinii pozitive (adică a numărului atomic al elementului) sau pe măsura micşorării surplusului sarcinii negative şi a măririi sarcinii pozitive suplimentare a ionului în întregime. Pe de altă parte, pe măsura îndepărtării de nucleu a stratului electronic exterior, apare o ecranare (întunecare) a sarcinii lui pozitive faţă de straturile electronice, din care cauză uşurinţa de înlocuire a electronului exterior va trebui să sporească.

Atunci când pe stratul exterior se găsesc mai mulţi electroni, cu ajutorul câmpului electric se creează condiţii favorabile de înlocuire a unui număr mai mare de orbite electronice. In legătură cu cele de mai sus, pentru ionii cu 18 electroni ne putem aştepta, la condiţii egale, la o deformabilitate mai puternică decât la ionii cu 8 electroni.

Deşi datele experimentale în ce priveşte *deformabilitatea* ionilor elementari sunt departe de a fi complete, se pot totuşi schiţa următoarele legi:

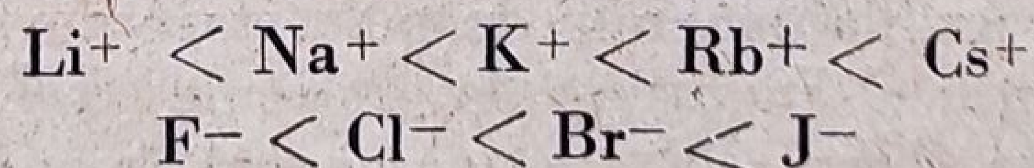
1. Deformabilitatea ionilor cu 18 electroni (chiar şi a învelişului necomplet) este mult mai mare pentru învelişul exterior decât la ionii de modelul gazelor inerte, cu aceeaşi sarcină şi rază apropiată.

2. La o structură egală a învelişurilor electronice (şirul orizontal al sistemului periodic) puterea de deformare a ionului se micşorează pe măsura scăderii sarcinii sale negative şi a creşterii celei pozitive. Exemplu de deformaţie:



$$O^{2-} > F^{-} > Ne > Na^{+} > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

3. Odată cu creşterea *numărului de straturi electronice* în ionii de structură analoagă (şirurile verticale ale sistemului periodic) va creşte repede şi puterea de deformare. Exemplu de deformare:



$$Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+}$$
$$F^{-} < Cl^{-} < Br^{-} < J^{-}$$

4. Deoarece scăderea sarcinii pozitive cât şi creşterea celei negative (p. 2) pe de o parte, iar pe de altă parte creşterea numărului straturilor electronice

(p. 3) sunt însoţite de creşterea razei, se poate spune că puterea de deformare este identică sau analoagă cu constituirea ionilor şi sporeşte extrem de repede pe măsura creşterii *razei* acestora.

Din cele expuse rezultă că anionii cei mai voluminoşi (Br^-, J^-, S^{2-}, etc.) se deformează cel mai uşor, de asemenea cationii cu sarcină mică, ce au 18 electroni sau pătura periferică necompletată (Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}, etc.), iar cel mai greu deformabili sunt cationii polivalenţi cu structură electronică de tipul gazelor inerte (Be^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}, etc.).

3. Cantitativ deformabilitatea unora sau altora dintre particule poate fi redată sub forma aşa zişilor *coeficienţi de polarizare* (α). Insemnătatea acestora pentru unii dintre ioni, atomi sau molecule, rezultă din tabela de mai jos.

Coeficienţi de polarizare ($\alpha \cdot 10^{24}$ cm^3)

	H^-	He	Li^+	Be^{2+}	OH^-	SH^-	H	H_2
	1,84	0,206	0,029	0,008	1,88	5,23	0,3	0,75
O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	O	O_2
2,74	0,96	0,394	0,187	0,103	0,065	0,043	0,2	1,57
S^{2-}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{2+}	Li	HCl	CO	NO
8,94	3,57	1,65	0,888	0,552	12	2,63	1,99	1,76
Se^{2-}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{2+}	K	HBr	CO_2	CH_4
11,4	4,99	2,54	1,49	1,02	34	3,58	2,65	2,58
Te^{2-}	J^-	Xe	Cs^+	Ba^{2+}	Cs	HJ	H_2O	NH_3
16,1	7,57	4,11	2,57	1,86	42	5,40	1,48	2,21

Cu cât aceste valori sunt mai mari, cu atât este mai mare şi deformabilitatea particulelor corespunzătoare.

Atunci când ionii sunt expuşi în câmpul electric exterior la deformări mai mari sau mai mici, fiecare ion în parte reprezintă o sursă de câmp electric şi îşi exercită *acţiunea lui de polarizare* asupra particulelor vecine. Acest din urmă fapt este extrem de important, dat fiind că tensiunea câmpurilor este foarte mare. Acţiunea de polarizare a fiecărui ion elementar în parte depinde de structura lui şi ea poate să fie redată de următoarele situaţii :

1. Acţiunea de polarizare a ionului creşte repede odată cu mărirea *sarcinii lui*.

2. *Structura învelişului electronic exterior* are o extrem de mare însemnătate. Din acest punct de vedere, ionii se împart în general în următoarele trei clase, din care fiecare, la condiţii egale (sarcină, rază) exercită o acţiune polarizantă mai puternică decât acea precedentă :

a) Ioni cu 8 *electroni* pe stratul periferic.

b) Ioni cu stratul periferic *incomplet*, ca trecere dela 8 către 18 electroni (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, etc.).

c) Ioni cu stratul exterior de 18 *electroni* (Zn^{2+}, Ag^+, etc.) Aci intră de asemenea şi ionii din grupa heliului (Li^+, Be^{2+}, etc.) având structura electronică exterioară 18 + 2 şi 8 + 2 (Sn^{2+}, As^{3+}, P^{3+} etc.)

3. La o structură asemănătoare a învelişului exterior şi o sarcină egală, acţiunea polarizantă a ionului creşte rapid pe măsura diminuării *razei* lui. Această regulă generală este totuşi supusă unor restricţii care rezultă din cele ce urmează.

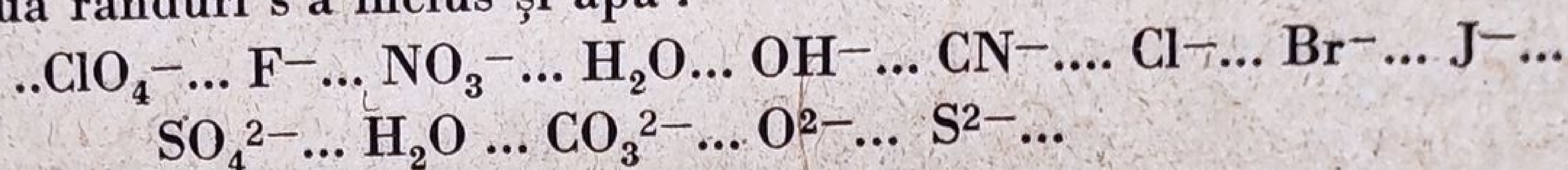
4. Tensiunea unui câmp electric aflat la distanța R de sarcina unui curent se stabilește astfel:

$$E = \frac{e}{R^2}$$

Luând de exemplu $R = 10$ Å $= 10^{-7}$ cm pentru un ion de o aceeași sarcină ($e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$), obținem $E = 1{,}80 \cdot, 10^4$ unități electrostatice absolute sau $E = 4{,}80 \cdot 10^4 \cdot 300 = 14{,}4 \cdot 10_6$ volți. Deși pentru un calcul strict al câmpului din apropierea ionului, tensiunea nu se poate socoti ca o sarcină de curent, totuși rezultatul dă o idee aproximativ justă asupra valorii mărimilor analizate. La condiții obișnuite, acțiunea reciprocă a ionilor — tensiunea câmpurilor lor electrice — se determină în zeci *de milioane* de volți pe centimetru. Aceste câmpuri sunt incomparabil mai puternice decât cele obținute pe cale artificială.

Referitor la ionii compuși, avem aci de a face aproape numai cu anioni. Din cauza razelor lor mari (de exemplu 2,36 Å în cazul ClO_4^-) acțiunea polarizantă a anionilor compuși este relativ mică.

Pe de altă parte deformarea lor integrală este și ea îndeobște mică. In comparațiile de mai jos ale unora dintre anionii mono- și bivalenți se vede că aceștia sunt așezați după deformabilitatea lor crescândă, iar pentru comparație în cele două rânduri s'a inclus și apa:



..ClO_4^-... F^-... NO_3^-... H_2O... OH^-... CN^-.... Cl^-... Br^-... J^-...

SO_4^{2-}... H_2O ... CO_3^{2-}... O^{2-}... S^{2-}...

5. Din rândurile de mai sus ale anionilor monovalenți OH^- și CN^- se observă o mare asemănare în sensul că, spre deosebire de majoritatea altor ioni, ei au un dipol permanent. Această împrejurare ne face să prevedem asemănări și în legătură cu însușirile lor chimice. Intr'adevăr HCN, asemenea apei, este extrem de puțin disociabil, iar majoritatea cianurilor metalice se aseamănă foarte mult cu hidroxizii respectivi în ce privește solubilitatea.

Ionul CN^- se deosebește totuși de ionul hidroxil prin marea sa deformabilitate (ce se apropie de deformabilitatea Cl^-). Precum s'a arătat mai înainte (III, § 6), pe măsura intensificării câmpului exterior, valoarea unui dipol permanent al moleculelor scade tot mai mult în comparație cu deformația lui. Același lucru se întâmplă firește și în cazul ionilor. Aplicându-se această situație față de CN^- cât și față de ionii halogenilor grei ce se deformează, putem reprezenta și mai clar cele relatate printr o schemă (fig. 366).

In cazul câmpurilor exterioare relativ slabe (A) polarizarea generală pentru CN^- este mai mare decât la ionii halogenilor din cauza prezenței dipolului permanent. Pe măsura creșterii câmpului BC, diferența dispare treptat și, în sfârșit, în cazul câmpurilor puternice (CD) ionii halogenilor grei ajung și chiar depășesc CN^-, în polarizarea lor generală.

Astfel, sub acțiunea destul de puternică a câmpului exterior, CN^- trebue, pe de o parte, să se deosebească sensibil de OH^-, care este mai greu de deformat, iar pe de altă parte, el trebue să ajungă la o mare asemănare cu ionii halogenilor grei. Aceasta are loc mai cu seamă prin deviere, pentru compușii corespunzători ai cationilor extrem de polarizați. De exemplu $Hg(CN)_2$ și AgCN, în ceea ce privește însușirile lor, sunt așezați mult mai aproape de hidrurile corespunzătoare decât de hidroxizi.

In acțiunea reciprocă a doi ioni cu sarcini de semn contrar, aceștia se deformează, ca să spunem așa, unul pe celălalt (fig. 367). Insă acțiunea polarizantă a anionilor este mai totdeauna neînsemnată (cu sarcină mică, rază mare, învelișul exterior de 8 electroni). In general deformarea cationilor este oarecum mică. De aceea acțiunea polarizantă a anionilor asupra cationilor

poate fi în multe cazuri neglijată, examinându-se numai acțiunea *cationilor asupra anionilor*.

Situația se schimbă însă fundamental, în cazul când cationul cu acțiune polarizantă puternică este în acelaș timp și ușor deformabil. Devierea dipolului este influențată în anionul respectiv, dipolul (*A*, fig. 368) intensificând sensibil acțiunea polarizantă a acestuia, anionul începând să deformeze vizibil cationul (*B*, fig. 368).

Fig. 366. Schema influenței câmpului electric asupra polarizări generale a ionilor.

Dipolul ce apare în cation își întărește acțiunea lui polarizantă asupra anionului. Ca rezultat al acestui fenomen de polarizare suplimentară, polarizarea generală a anionului se arată cu mult mai puternică decât ar fi fost la o deformare mai mică a cationului, iar polarizarea generală a cationului, — mult mai mare decât ar fi fost în cazul unei deformațiuni mai mici a anionului (fig. 368 B). Am putea spune că cei doi ioni capătă o capacitate suplimentară de polarizare prin propria lor slăbire.

Combinarea unei acțiuni polarizante puternice cu o ușoară deformare este în deosebi caracteristică cationilor cu sarcină mică, având straturi periferice de 18 electroni. Deoarece deformabilitatea lor, la trecerea în cadrul uneia și aceleiași subgrupe a sistemului periodic, de sus în jos (exemplu : Zn^{2+} — Hg^{2+}), se mărește puternic într'o aceeași direcție, se va produce și o creștere accelerată a efectului suplementar de polarizare. De aceea, acțiunea de polarizare sumară a cationului cu 18 electroni, de un acelaș tip, poate, pe măsura creșterii razei lor (la trecerea prin subgrupă), nu numai să nu slăbească, dar să se și întărească simțitor. Din cele expuse rezultă că o astfel de deviere dela normal a acțiunii de polarizare, în subgrupe, se manifestă cu atât mai acut, cu cât este mai mare deformarea anionului ce își exercită acțiunea lui față de seria de cationi cu 18 electroni.

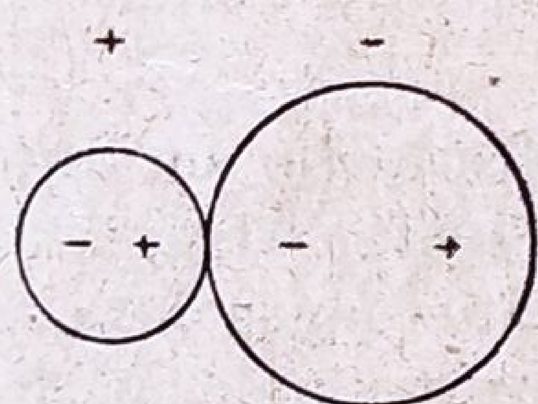


Fig. 367 Schema deformării reciproce a ionilor.

6. La cantitatea de electricitate (în coulombi) și la obișnuita acțiune reciprocă de polarizare a ionilor, se adaogă întotdeauna și forțele de *dispersiune* ce intervin (III, § 6). Important este faptul că acțiunea reciprocă de atracție influențează și sarcina ionilor de acelaș fel, slăbind întru câtva prin aceasta respingerea lor coulombiană. Atâta timp cât efectul de dispersiune, la condiții egale, crește proporționat cu coeficienții de polarizare (α) ale ambelor particule care acționează reciproc, rolul lor este cu atât mai important îndeosebi pentru cazul analizat la cationii cu 18 electroni.

Dat fiind că o polarizare reciprocă (fig. 367) duce la formare de dipoli ce determină *creșterea* forțelor de atracție dintre ioni, ne putem aștepta ca ea să se manifeste și asupra proprietăților sărurilor în cauză, proprietăți care ar depinde de aceste forțe. Intr'adevăr, de aci chiar rezultă că aproape 10% din toată energia ce se degajă în procesul formării sărurilor din elemente s'ar

datora polarizării reciproce a ionilor. Polarizarea ar fi în deosebi puternică în locurile de producere a căldurii, pentru cazurile combinațiilor cu hidrogenul.

Acest fapt ar fi mai ales determinat de însușirile deosebite ale ionului de H^+. Prezentându-se ca un proton „ gol ”, cu dimensiuni extrem de mici, ionul H^+ în contrast cu restul cationilor, nu acționează asupra ionului la suprafață, ci pătrunde în interiorul învelișului electronic. De exemplu la raza Cl^- de 1,81 A, distanța dintre nucleele hidrogenului și ale clorului din molecula HCl este de abia egală cu 1,28 Å. Ionul de hidrogen pătrunde deci în interiorul Cl aproximativ cu 1/3 din raza lui efectivă și abia la această distanță atracția generală a H^+ prin electronii Cl^- devine egală cu acțiunea de respingere a nucleului lui. Desigur că o astfel de pătrundere arbitrară a H^+ în învelișul electronic al anionului trebue să fie însoțită de o degajare de energie suplementară în comparație cu alți cationi, energie care degajă în cantități importante, lucru ce se confirmă la căldurile de formare a compușilor hidrogenului, prin creșterea lor puternică față de acele valori, la care ar fi trebuit să ne așteptăm, dacă nu am ține seama de împrejurările expuse.

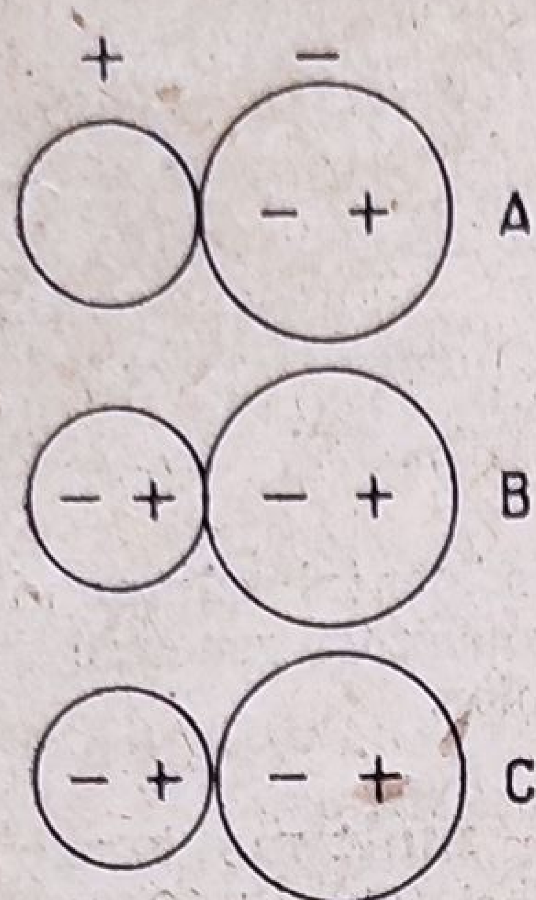


Fig. 368. — Schema intensificării acțiunii polanizante a ionului ca rezultat al deformării sale proprii.

7. In cazul moleculelor complexe ce conțin hidrogen capabil de ionizare, pătrunderea protonului în învelișul electronic al altor atomi poate duce la apariția formelor tautomere ale compusului analizat. Exemplul potrivit prezentat de cele două forme ale acidului cianhidric (X, § 1, 54), cu predominare puternică pentru amestecurile în echilibru a formei normale, corespunde regulii generale după care protonii pătrund de preferință în învelișul electronic al atomilor ce sunt caracterizați prin sarcinile efective ale celor mai mici nuclee.

In afară de o pătrundere simplă în anion, ionul H^+ manifestă și o acțiune polarizantă puternică asupra învelișurilor electronice ale acestuia, atrăgând către sine centrul de gravitate al sarcinii electrice. O importantă consecință a acțiunii comune a acestor doi termeni constă în brusca mișcare a polarizării compușilor de hidrogen, în comparație cu derivații analogi ai altor cationi. Insemnătatea acestor efecte sau ale altora (pătrunderea și polarizarea) poate fi urmărită din exemplul HCl. Dacă ele nu ar avea loc, lungimea dipolului HCl ar fi trebuit să fie egală cu distanța dintre centrele pozitive și negative ale ionilor, adică cu suma razelor lor. Deoarece raza H^+ este extrem de mică, dipolul HCl ar avea o lungime egală cu raza Cl^- (1,81 Å). Din cauza pătrunderii, ea se micșorează însă până la 1,28 Å. De fapt, dipolul HCl are o lungime mult mai mică și anume 0,22 Å. Această scădere treptată a polarizării este deci determinată de însuși efectul de polarizare.

8. Desigur că faptul nu se manifestă numai la compușii hidrogenului. Vedem într'adevăr că la moleculele individuale ale halogenurilor metalelor alcaline (în stare de vapori) avem următoarele date experimentale :

	KCl	KBr	KJ	CsJ
Distanța nucleară (Å)	2,79	2,94	3,23	3,41
Lungimea dipolului (Å)	1,67	1,89	1,91	2,13

In molecula AB construită din ioni nedeformați, lungimea dipolului trebue să fie egală cu distanța dintre nuclee. După cum rezultă din cifrele de mai sus, ea e de fapt mult mai mică. Totuși aci influența polarizării nu este atât de importantă cum e în cazul combinațiilor hidrogenului.

Pe de altă parte pătrunderea H^+ în anion mărește numărul total al sarcinilor pozitive aflate în interiorul lui, determinând prin aceasta o acțiune de consolidare a învelișului electronic exterior. O consecință importantă a stabilizării acestuia constă în micșorarea deformării anionului elementar prin pătrunderea în el a ionului H^+. De aceea (de exemplu) deformarea la HCl este mai mică decât la Cl^-, la HBr mai mică decât la Br^- și așa mai departe. Regularitatea arătată se păstrează și în cazul pătrunderii consecutive în anion a câtorva ioni. De exemplu deformarea



$$O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+.$$

9. Consolidarea învelișului electronic exterior al anionului sub influența pătrunderii în acesta a ionilor H^+, poate fi determinată prin măsurarea travaliului de rupere a electronului. După cum arată tabela de mai jos, potențialii de ionizare ai moleculelor de halogeni hidrogenați sunt mult mai ridicați decât la ionii halogeni și întrec chiar valoarea atomilor neutri ai halogenilor corespunzători. In cazul H_2O și H_2S potențialii de ionizare (12,6 și 10,4 volți) sunt aproximativ egali în mărime cu acei ai atomilor neutri, de O și S (13,6 și 10,3 volți), în timp ce potențialul de ionizare NH_3 (10,8 volți) e mai mic decât acel al atomului liber de azot (14,5 volți).

Potențialii de ionizare (în volți)

Particule	Cl	Br	J
Ioni Hal^-	2,8	3,6	3,2
Molecule HHal	13,8	13,2	12,8
Atomi Hal	13,0	11,8	10,4

10. Dacă la moleculele de tipul cel mai simplu AB, acțiunea polarizantă puternică a H^+ se manifestă numai prin micșorarea polarizării lor, în cazul compușilor mai complecși ea poate să influențeze și schimbarea însăși a formelor particulelor (mai precis, a așezării lor reciproce în nucleu). Spre analizare, să luăm ca exemplu molecula apei (Gund, 1925), iar pentru simplificare să presupunem deocamdată că ionii H^+ se află în afara învelișului electronic al oxigenului (aceasta nu schimbă desfășurarea raționamentului). Se pare că în cazul unei repartizări firești a ionilor H^+ la o distanță cât se poate de mare unul de altul, adică după diametrul ionului O^{2-} (*A*, fig. 369), dipolii obținuți prin inducție se compensează unul cu celălalt.

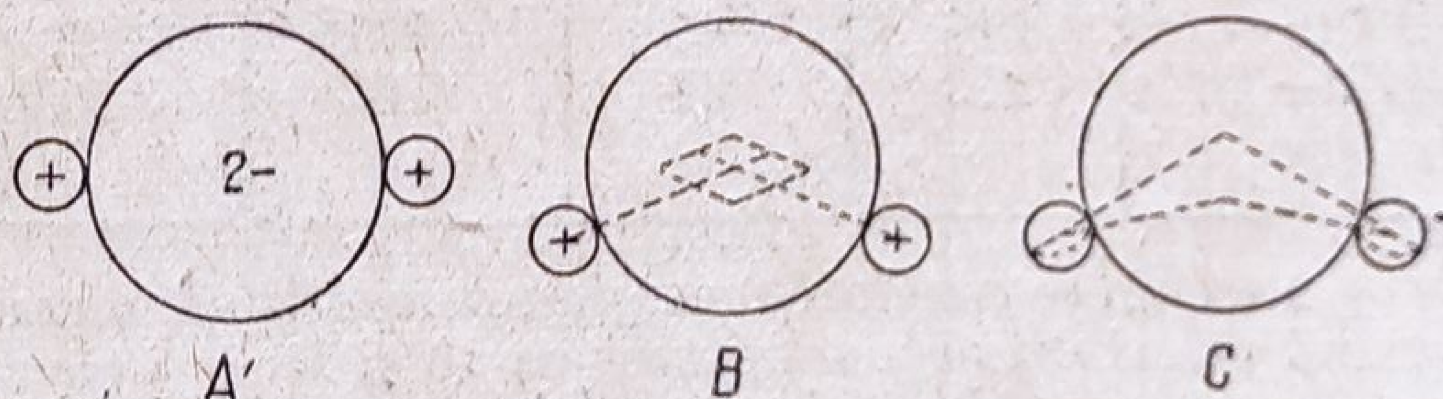


Fig. 369. — Schema apariției formei triunghiulare a moleculei de apă (după Gund).

Acest fel de așezare *lineară* a celor trei nuclee reprezintă totuși un echilibru *nestabil*. Intr'adevăr, la cea mai mică abatere a ionilor H^+ dela diametrul dipolului indus de nuclee, ei se vor uni reciproc și vor da ca rezultat un dipol (fig. 369, *B*). O acțiune contrarie asupra ambilor ioni H^+ (atragerea de negativ și respingerea de pozitiv) va avea ca rezultat o forță proprice apropierii lor (fig. 369, *C*). Desigur, precum se vede, această atracție va continua până ce se va ajunge la o echilibrare prin respingerea reciprocă a ambilor ioni H^+. Rezultatul va fi o așezare triunghiulară a nucleelor celor trei ioni, care va corespunde unui echilibru stabil.

După cum se poate deduce din studiul experimental al structurii interioare a moleculei de apă, unghiul HOH dintre nuclee este de 104,5 grade, iar distanța O—H este egală cu 0,96 Å. Ca o consecință a pătrunderii ionilor H^+ în învelișul electronic al oxigenului,

distanța OH este cu mult mai mică față de raza efectivă a moleculei H_2O egală cu 1,38 Å (din structura cristalină a gheții). Dipolul apei are o lungime de 0,39 Å, iar mijlocul lui se schimbă față de centrul moleculei prin aceea că extremitatea pozitivă se apropie mai mult de margine (spre ionii H^+).

Deși în concepția modernă, structura în spațiu a moleculelor nu se definește numai prin acțiunea de polarizare, totuși aceasta continuă să joace într'o serie de cazuri rolul unui termen determinant. Ca atare raționamentul de mai sus este și astăzi într'o oarecare măsură valabil.

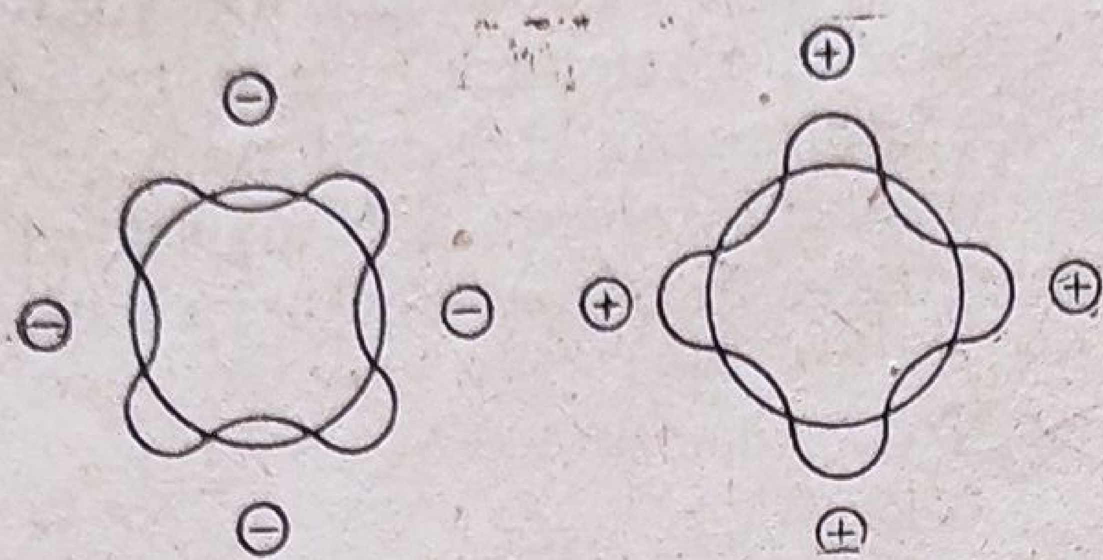


Fig. 370. — Schema multiplicității de deformare a ionului.

In contrast cu influența *unilaterală* exercitată asupra ionilor din câmpul exterior, în rețelele cristaline ale sărurilor are loc concomitent o acțiune polarizantă directă asupra unora din corpurile apropiate. Rezultatul acestei schimbări *multilaterale* a învelișului electronic exterior al ionului în cauză este o oarecare deformare simetrică, arătată în mod schematic și foarte mărită în fig. 370.

11. Forțele elementare de atracție ce rezultă din polarizarea reciprocă a ionilor, manifestându-se față de energia rețelei cristaline, determină o creștere a acesteia în proporție cu expansiunea existentă prin lipsa deformării (XII, § 2, 38). Indirect aceasta se poate verifica comparând sărurile analoage a doi cationi identici ca sarcină și apropiați ca rază, din care unul desvoltă o acțiune polarizantă mai mare decât celălalt. Valoarea numerică a energiei rețelelor cristaline (kcal/gram-echivalent) pentru două săruri este redată în tabela de mai jos:

Tip EHal	Cu+ 0,96 Å	Δ	Na+ 0,98 Å	H+	Tl+ 1,49 Å	Δ	Rb+ 1,49 Å
Cl—	222	39	183	314 (5,0)	170	10	160
Br—	216	45	171	300 (5,5)	166	15	151
J—	213	51	162	2,8 (6,2)	161	17	144

Precum se constată, energia rețelei cristaline pentru săruri este mai puternică pentru cationii polarizați ai învelișurilor cu 18 și 18 + 2 electroni, iar diferența de energie crește pe măsura deformării anionului. Din cauza pătrunderii în ultimul H^+, ruperea halogenilor hidrogenați de ionii liberi în stare gazoasă, cere o sforțare mult mai mare decât la sărurile de tip EHal. De altfel în rândul Cl—Br—J ruperea slăbește întru câtva. Datele din paranteze reprezintă valoarea scindării halogenilor hidrogenați din stare solidă, în *molecule* gazoase libere.

Dacă această acțiune de reciprocitate dintre ioni ar lipsi cu totul, *tipul rețelei cristaline* a combinațiilor ionice ar urma să fie definit numai prin numărul de unități structurale și prin raportul dintre dimensiunile lor (XII, § 2). Fenomenele de polarizare joacă totuși un rol important în formarea cristalelor și ele determină în mare parte alegerea de către substanțe a rețelei cristaline, de un tip sau altul.

Pentru a lămuri caracterul general al acestei influențe vom cerceta schema 371. Prin fixarea definitivă a ionilor cristalului, oricare din aceștia aflându-se sub acțiunea polarizantă multiplă a ionilor vecini trebue să accepte în mod riguros o deformare simetrică a învelișului electronic exterior. Dipolii induși de ionii învecinați se compensează integral unul prin celălalt, așa că un ion întreg se caracterizează prin lipsa dipolului (fig. 371). Intr'adevăr ionul continuă fără întrerupere să execute mișcări oscilatorii în cristal, aceste oscilații fiind legate de schimbările temporare ale distanței dintre ioni și vecinii lor, ceea ce determină apariția în ion a dipolului indus (fig. 371, *B*). Dacă acțiunea polarizantă a ionilor învecinați nu este destul de mare, iar deformarea este redusă, și dipolul rezultat va fi mic. Atracția suplementară a ionului studiat, condiționată de prezența lui în raport cu vecinul de semn opus, nu va putea contrazice caracterul mișcării oscilatorii a ionului, iar aceasta se va întoarce la poziția lui inițială (*A*). Structura cristalină a rețelei, luată ca atare, nu suferă în acest caz schimbări.

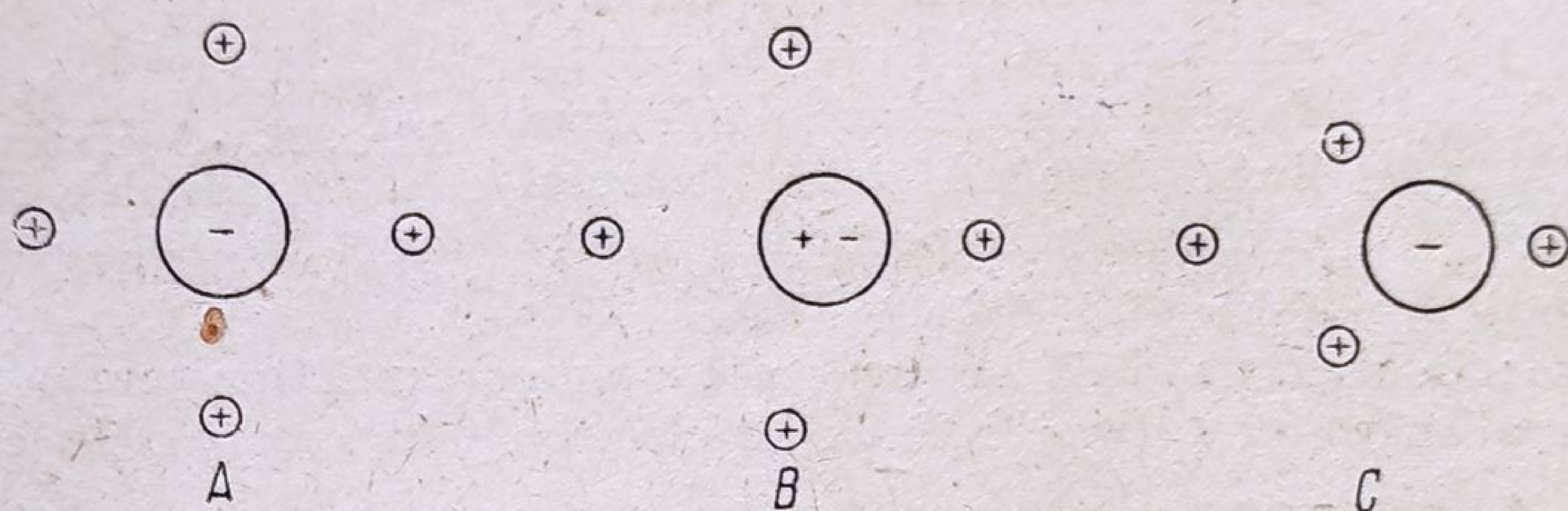


Fig. 371. — Schema influenței polarizării reciproce a ionilor asupra structurii cristaline.

Cu totul altfel vor decurge lucrurile în cazul când acțiunea polarizantă a vecinilor ionilor respectivi cât și deformarea lui proprie se vor fi mărit. In cazul acesta, dipolul rezultat va mări atât de mult atracția ionului în cauză față de vecinul lui apropiat, încât caracterul normal al mișcărilor oscilatorii se va deforma. Urmarea va fi o apropiere mai strânsă între cei doi ioni, ceea ce va determina reconstrucția întregii legături cristaline inițiale. Ca rezultat al acestei transformări, ionul (*C*, fig. 371), examinat din nou, va apare înconjurat simetric de ioni de semn opus, însă într'un număr mai mic și la o distanță mai redusă.

Din cele expuse reiese că pe măsura intensificării acțiunii reciproce de polarizare a ionilor are loc o micșorare a distanței dintre aceștia, iar când ultimul atinge o mărime critică, schimbarea prin salturi a tipului structurii cristaline este însoțită de o micșorare a cifrei de coordinație. Este caracteristic că la compușii binari, creșterea polarizării reciproce a ionilor va înlesni schimbarea structurilor în ordinea următoare :

Tip CsCl → Tip NaCl → Tip ZnS → rețele moleculare

Intr'adevăr, de exemplu la sărurile halogenilor cu argintul avem următoarele date :

Sarea	AgCl	AgBr	AgJ
d rețele ca sumă a razelor ionilor (Å)	2,94	3,09	3,33
d rețele după datele experimentale (Å)	2,77	2,88	2,81
Apropierea ionilor după deformare (Å)	0,17	0,21	0,52

Micşorarea bruscă a reţelei constante prin trecerea dela AgBr la AgJ este condiţionată de schimbarea structurii : în opoziţie cu celelalte halogenuri ale Ag^+, care cristalizează după tipul NaCl, iodura de argint are reţeaua de tipul ZnS, cu toate că raportul R_K/R_A *în sine* ar permite cristalizarea AgJ după modelul sării de bucătărie. Aci schimbarea structurii este condiţionată nu numai de creşterea razelor după şirul $Cl^- - J^-$, ci şi de deformabilitatea anionilor.

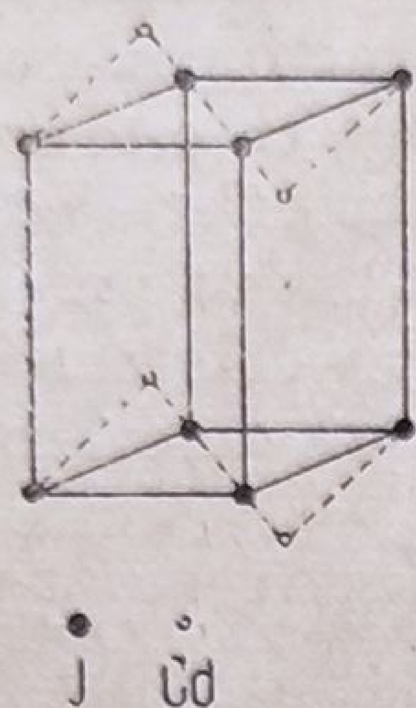


Fig. 372. — Celula elementară a reţelei CdJ_2.

Un exemplu adecvat al unui caz opus de dependenţă a structurii faţă de acţiunea polarizantă a cationului rezultă din comparaţia oxizilor Mg^{2+} şi Zn^{2+}. După raportul $R_K/R_A = 0{,}59$, oxidul de magneziu cristalizează după tipul NaCl, pe când la un raport ceva mai mare $R_K/R_A=0{,}63$, oxidul de zinc cristalizează după tipul ZnS. Plecând dela calculul exclusiv al raporturilor dintre raze, ar urma să tragem concluzii opuse; în realitate însă se constată o importantă creştere a acţiunii polarizante a Zn^{2+} (stratul periferic cu 18 electroni), în comparaţie cu Mg^{2+} (stratul cu 8 electroni).

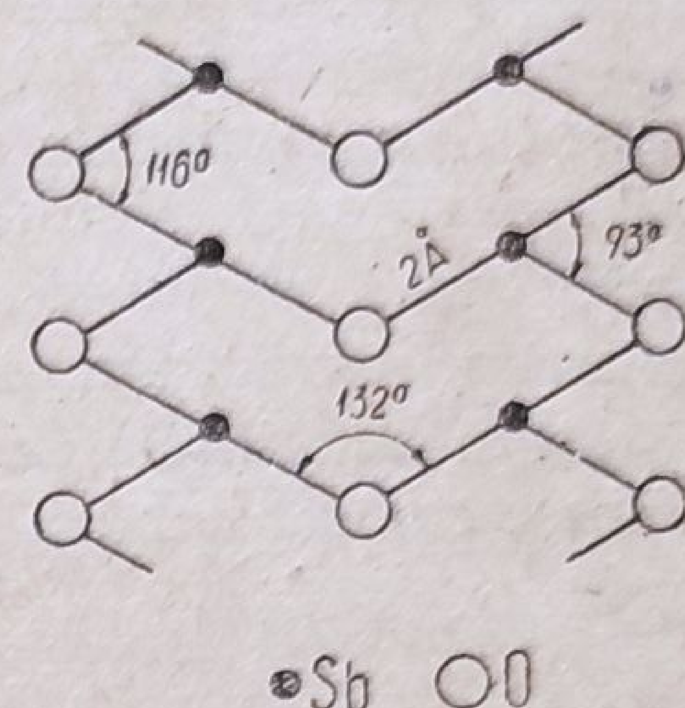


Fig. 373.—Aşezarea atomilor în cristalele Sb_2O_3 (sistemul rombic).

12. In mod analog se manifestă acţiunea polarizantă reciprocă a ionilor şi asupra reţelelor compuşilor *ternari*. Creşterea lor favorizează, schimbarea structurilor în felul următor :

Tip $CaF_2 \rightarrow$ Tip $TiO_2 \rightarrow$ straturi de reţele $\rightarrow$ reţele moleculare.

Ca structură finală, caracteristică pentru o mai puternică acţiune polarizantă a ionilor, rămâne totuşi reţeaua moleculară.

Ca stare intermediară apare aci aşa zisa *reţea stratificată*. Drept exemplu potrivit poate servi structura cristalină a CdJ_2. După cum reiese din fig. 372, distanţa dela fiecare Cd^{2+} până la cei trei ioni J^- este cu totul alta decât până la ceilalţi trei ioni J^- şi corespunde cu 3,00 şi 5,68 Å.

Din această cauză reţeaua capătă o structură stratificată, şi se caracterizează prin formarea unei suprafeţe compacte. Structura iodurii de cadmiu este interesantă prin aceea că după tipul ei cristalizează hidroxizii seriei metalelor bivalente Mg, Ca, Zn, Cd, etc. Această cristalizare este condiţionată de prezenţa în ionul OH^- a dipolului permanent, ceea ce determină creşterea bruscă a acţiunii reciproce de polarizare cu cationii. Reţelele stratificate apar de multe ori şi în combinaţiile de compoziţie mai complexă (fig. 373).

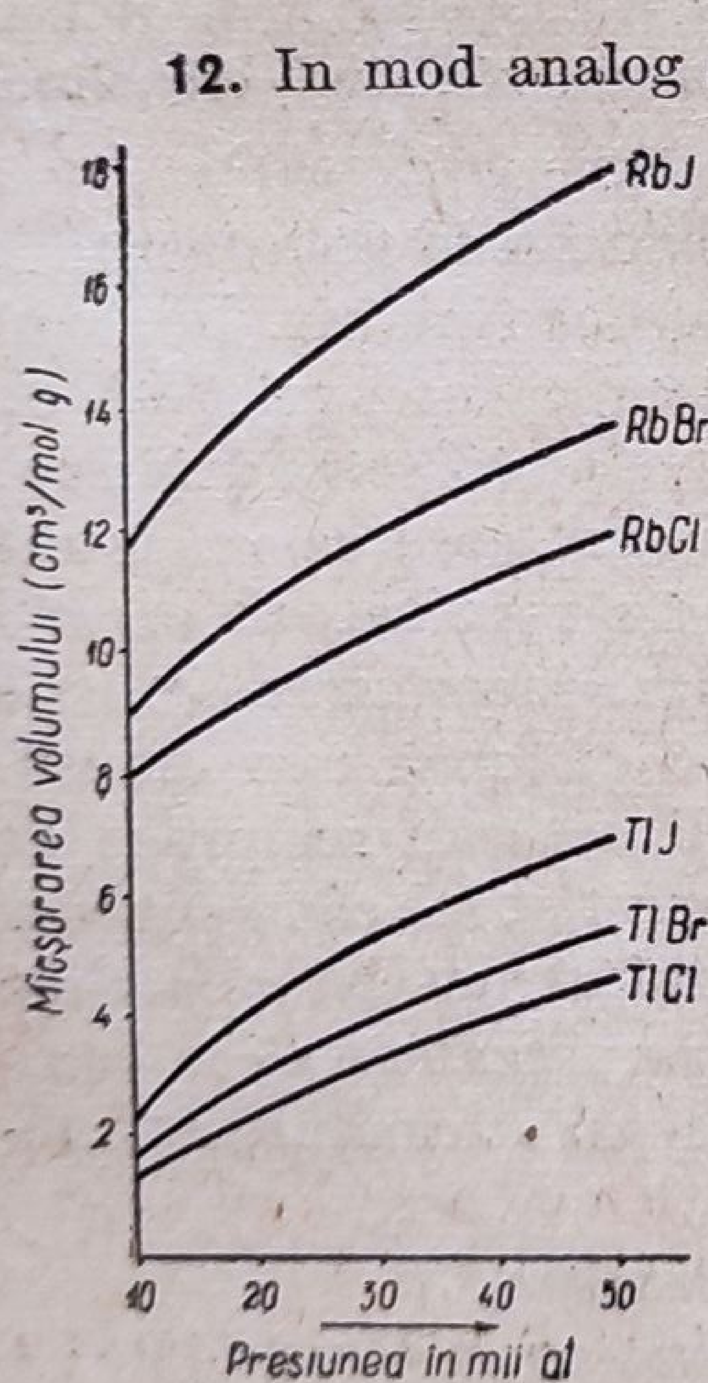


Fig. 374.—Compresibilitatea compuşilor halogenilor cu rubidiu şi taliu.

13. Pe lângă dimensiunile ionilor şi intensitatea generală a acţiunii de polarizare reciprocă are o mare însemnătate în alegerea tipului structurii cristaline (după Goldschmidt) şi *„gradul de simetrie"* a acţiunii reciproce. Cu cât sunt mai apropiaţi ambii ioni în ceea ce priveşte proprietăţile lor de polarizare, cu atât este mai probabilă apariţia unor structuri cu o cifră de coordinaţie mai mare, şi invers, scăderea bruscă a proprietăţilor

polarizante ale ambilor ioni favorizează apariţia unor structuri cu o cifră de coordinaţie mai mică.

Prin această regularitate se explică, de exemplu, cristalizarea TlCl, TlBr şi TlJ după tipul CsCl, în timp ce săruri analoage de rubidiu cristalizează după tipul NaCl. Într'adevăr ionul Tl^+ (1,49 Å 18+2 electroni) este aşezat, după deformarea lui, mult mai aproape de anionii halogenilor decât ionul Rb^+ (1,49 Å, cu 8 electroni). Pe de altă parte cristalizarea LiBr ($R_K/R_A = 0,40$) şi LiJ ($R_K/R_A = 0,35$) nu are loc după tipul ZnS, ci după NaCl, fiind în contradicţie cu această regularitate.

14. Mărirea *presiunii* exterioare asupra cristalului micşorează volumul acestuia, apropiind deci ionii unul de altul şi limitează posibilitatea deplasării unilaterale a ionilor (vezi fig. 371). Ca atare va fi favorizată probabil trecerea structurilor într'o ordine strâns legată de mărirea cifrei de coordinaţie. Într'adevăr experienţa a dovedit că la presiuni de 5000, 4600 şi 4050 kg/cm² corpurile care cristalizează de obicei după tipul clorurii de sodiu, RbCl, RbBr şi RbJ, capătă o structură de felul CsCl.

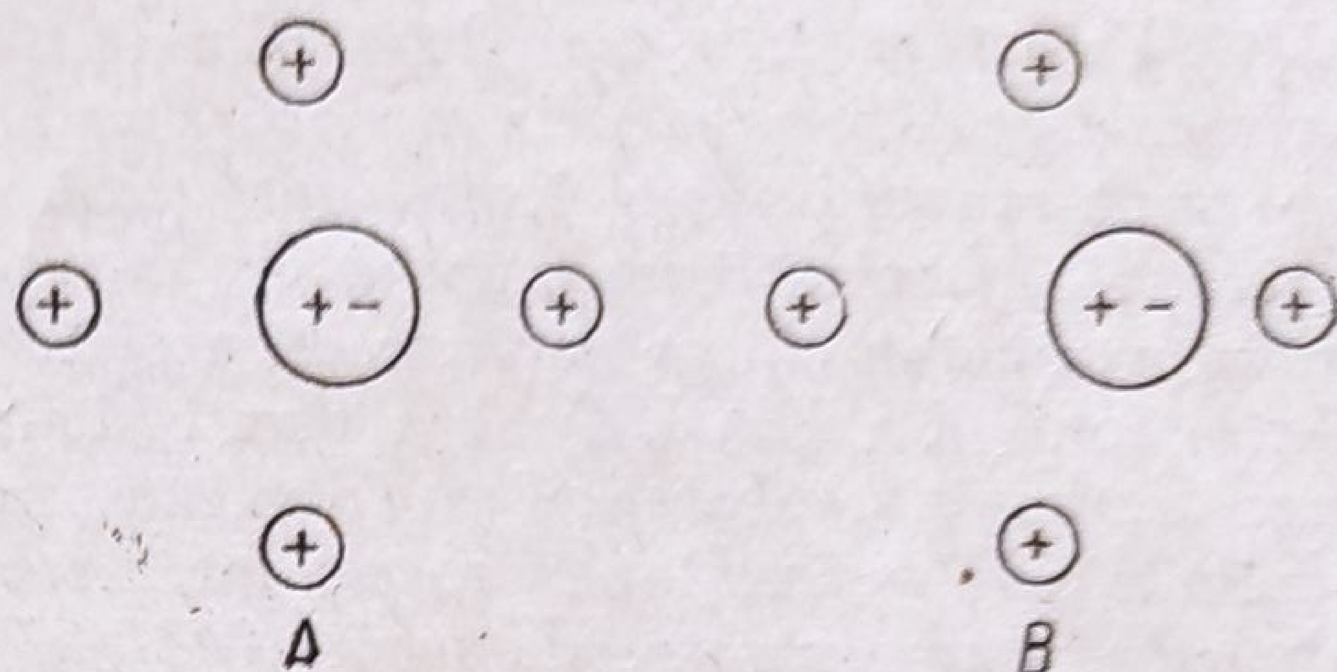


Fig. 375. — Schema influenţei temperaturii asupra polarizării în reţeaua cristalină.

Precum se vede din fig. 374, *compresibilitatea* compuşilor halogenilor cu rubidiul este mult mai mare decât la sărurile analoage ale telurului, deşi ambii cationi au aceeaşi rază (XII, § 2, 37). Acest lucru e în legătură cu o mai mare acţiune reciprocă de polarizare a ionilor din sărurile telurului, din care cauză reţelele lor cristaline apar ca fiind mai strâns „comprimate" şi deci cedează mai puţin acţiunii exercitate de presiunea exterioară.

Pe lângă proprietăţile însăşi ale ionilor ce formează cristalul, o importanţă esenţială pentru tipul reţelei o are şi *temperatura* la care are loc cristalizarea. Rolul acestui factor poate fi dedus prin cercetarea schemei din fig. 375. La temperaturi joase (A), amplitudinea oscilaţiilor fiecărei particule din cristal nu e prea mare şi ionul nu se depărtează prea mult de aşezarea lui mijlocie simetrică în reţea. De asemenea dipolul indus, ce apare în timpul oscilaţiilor, nu este mare şi nu poate determina atragerea ionului în spre vecinul lui apropiat aceasta fiind în funcţie de deformarea simetriei cristalului. Dimpotrivă, la temperaturi înalte (B) amplitudinea oscilaţiilor este mult mai mare. Fiecare ion se apropie în procesul oscilaţiei mai mult de ionul cu sarcină opusă, fiind de aceea mai puternic polarizat de acesta. Dipolul indus care rezultă poate să fie suficient spre a determina atracţia unilaterală a ionului în cauză şi a schimba deci structura cristalină.

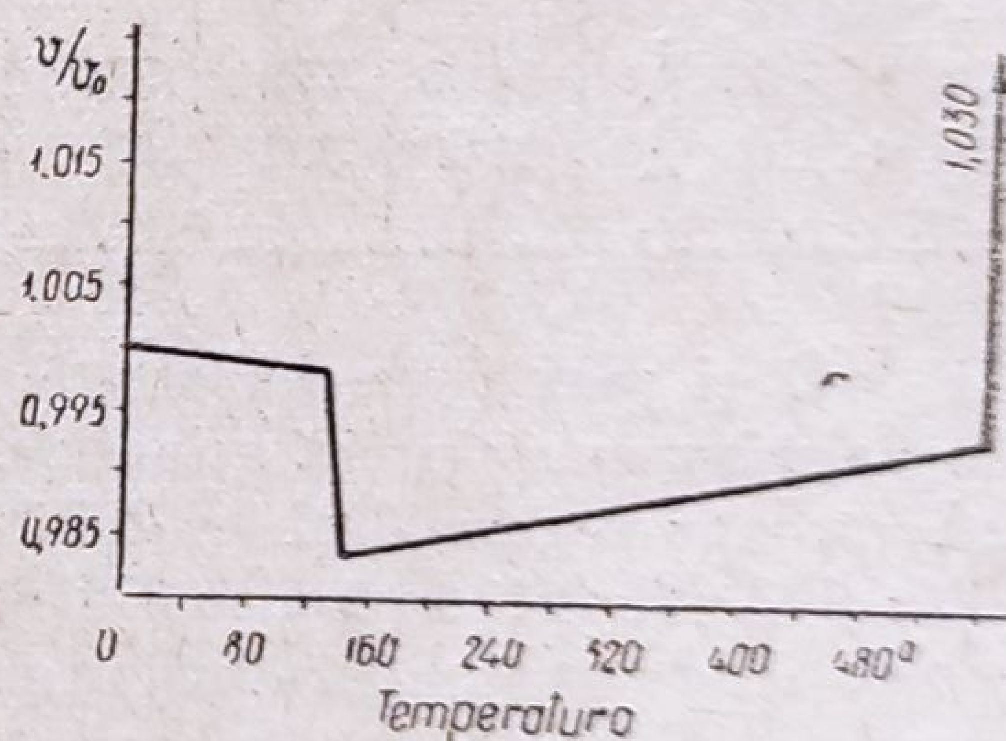


Fig. 376. — Schimbarea corespunzătoare a volumului AgJ prin încălzire.

Ridicarea temperaturii crează în consecinţă condiţii favorabile pentru creşterea deformării unilaterale şi contribue prin aceasta la trecerea structurilor cristaline într'o ordine determinată de micşorarea cifrei de coordinaţie. De exemplu, prin încălzirea CsCl până la 445°, această stare îşi modifică caracterul

structural cubic centrat după tipul sării de bucătărie. *Astfel încălzirea acționează analog cu substituirea ionului mai slab polarizat prin cel mai puternic, sau a celui mai greu deformabil prin cel mai ușor deformat, iar răcirea invers.*

15. Cele expuse mai sus sunt vizibil ilustrate prin figura 376. Trecând la o structură mai densă și la o mai intensă polarizare reciprocă a ionilor, creșterea temperaturii determină inițial nu o creștere a volumului (ca de obicei), ci chiar o oarecare micșorare a acestuia. In punctul de trecere (145,8°) volumul se contractă brusc, după care începe din nou să crească treptat, ridicându-se rapid pentru punctul de topire a sării (558°).

Prin încălzirea mai departe a cristalului se produce în cele din urmă *topirea*, adică trecerea dela structura ordonată a ionului dat într'o structură mai mult sau mai puțin desordonată (însă pentru săruri tipice totuși multiplă). Evident că ușurința unei astfel de treceri, caracterizată prin *temperatura de topire* a substanței, va depinde de acei termeni care determină tăria legăturii dintre ionii din cristal. Deci la tipuri identice ca structură cristalină temperatura de topire a substanței va fi cu atât mai ridicată, cu cât vor fi mai mari sarcinile ionilor și mai mici razele lor. Aceasta se poate deduce luând ca exemplu cazul LiF (punctul de topire 842⁰) și MgO (punctul de topire 2800⁰), ce cristalizează identic după tipul sării de bucătărie și unde la ionii cu raze egale creșterea sarcinii fiecăruia produce o dublă creștere a temperaturii de topire a substanței, aproximativ la 2000⁰.

Cation	Anion				Cation	Anion			
	F^-	Cl^-	Br^-	J^-		F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Na^+ 0,98 Å	995°	800°	740°	661°	Rb^+ 1,49 Å	775°	717°	681°	642°
Cu^+ 0,96 Å	908°	422°	504°	605°	Tl^+ 1,49 Å	327°	430°	460°	440°
Ca^{2+} 1,06 Å	1400°	772°	760°	575°	Sr^{2+} 1,27 Å	1190°	873°	643°	507°
Cd^{2+} 1,03 Å	1100°	561°	567°	388°	Pb^{2+} 1,32 Å	855°	501°	373°	412°

O și mai mare influență asupra punctului de topire a substanțelor o are *polarizarea reciprocă* a ionilor. Chiar din compararea rețelelor ce sunt egale sau aproape egale (2,81 și 2,77 Å) și cristalizează ca și NaCl (pt. de topire 800⁰) și AgCl (pt. de topire 455⁰) se vede că această influență este determinantă pentru scăderea temperaturilor de topire. Acest fenomen concordă în întregime cu cele mai sus expuse, consecința fiind o importantă analogie între intensificarea unilaterală a acțiunii polarizante și încălzire; ca o consecință a predominării deformării ionilor, rețeaua AgCl apare ea însăși „ încălzită " în comparație cu rețeaua NaCl, din care cauză temperatura ei de topire este mai joasă. Din cele de mai sus rezultă următoarea *regulă generală* : temperaturile de topire ale compușilor chimici ai cationilor cu 18 electroni și cu învelișurile exterioare necomplete sunt mai joase decât la compușii analogi ai cationilor cu 8 electroni și cu raza mai apropiată. Că așa este, se vede și din comparația temperaturilor de topire (⁰C) de mai sus.

16. Influența asupra temperaturii de topire și schimbării puterii polarizante a cationului este condiționată de schimbarea *razei* acestuia și poate fi ușor urmărită la sărurile halogenilor cu metalele alcaline. Potrivit celor de mai sus, temperaturile de topire ale sărurilor la oricare din anionii dați, în absența totală a deformărilor unilaterale din cristal *vor fi în proporție cu micșorarea razei cationului*, adică vor crește regulat în rândul Cs+-Li+. Insă în același rând constatăm și o creștere rapidă a acțiunii polarizante a cationilor, ceea ce determină o scădere a temperaturilor de topire. Ca rezultat al combinării ambilor factori vom obține condițiile de dependență arătate în fig. 377.

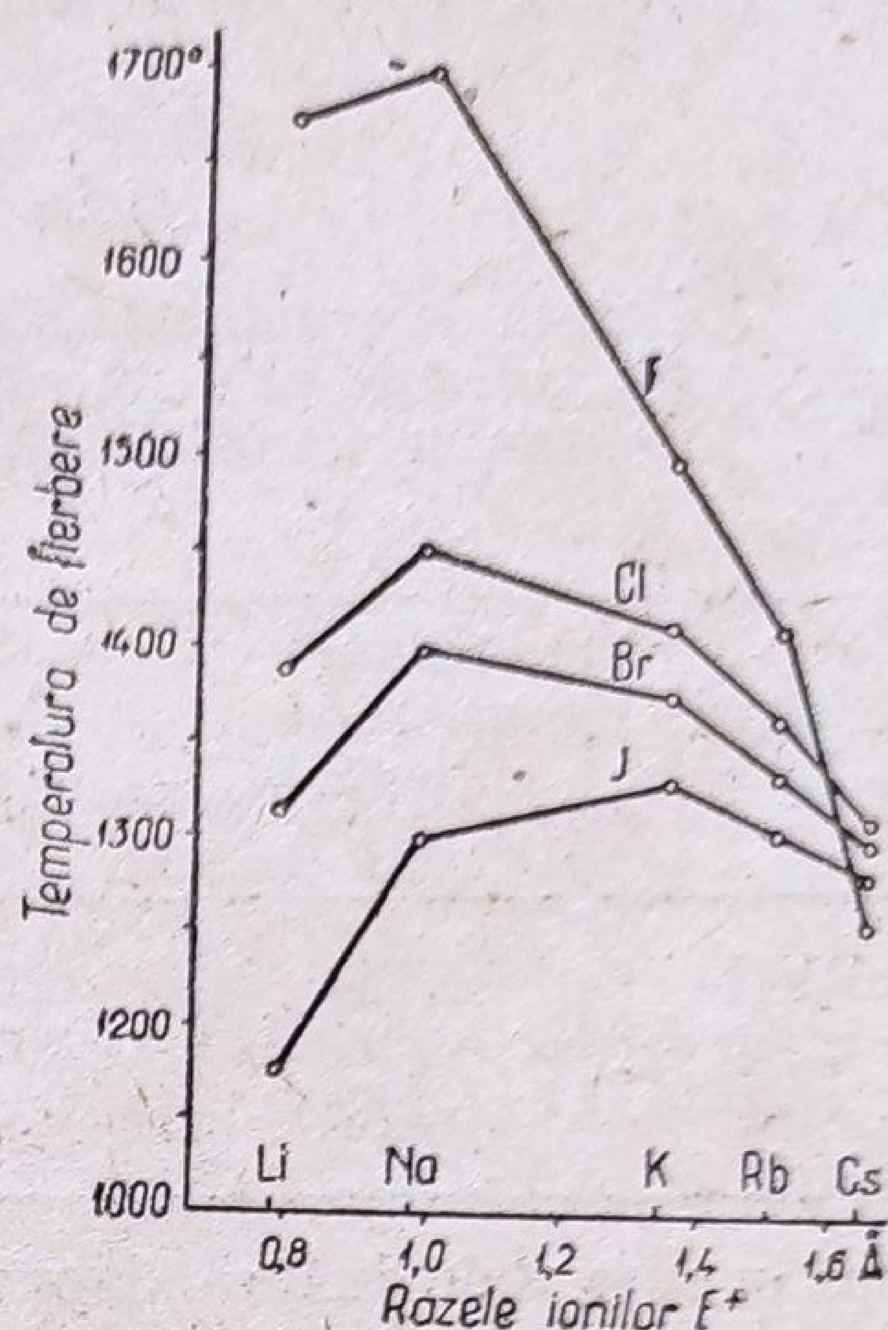


Fig. 377. — Temperaturile de topire ale sărurilor halogenilor cu metale alcaline.

Asupra ionilor F— greu deformabili, ionii Na+—Cs+ aproape că nu au vreo influență polarizantă uniformă și de aceea schimbarea temperaturilor de topire în jurul NaF — CsF decurge aproximativ astfel cum ar trebui să se desfășoare, dacă am avea în vedere numai schimbarea *razei* cationului. Ionul Li+ dimpotrivă deformează puternic F— din care cauză temperatura de topire la LiF e mult mai joasă decât ar fi corespunzător razei Li+. Asupra ionilor ușor deformabili Cl- și Br—, în afară de Li+, mai exercită o influență importantă și Na+. La ionul J—, cel mai ușor deformabil, această influență Na+ este atât de mare, încât temperatura de topire la NaJ e mai joasă decât la KJ. Astfel accentuarea deformărilor unilaterale în cristal, ar putea prin înlocuirea lui J—cu anionii mai ușor deformabili să ducă în cele din urmă la o completă *răsturnare* a seriei temperaturilor de topire, față de ceea ce ar corespunde având în vedere numai schimbările razelor.

17. Dacă temperatura de topire este caracterizată prin ușoara trecere a substanței din stare solidă în acea lichidă, *temperatura de fierbere* se caracterizează de asemenea prin trecerea ușoară a substanței din stare lichidă în stare gazoasă, adică prin *volatilitatea ei*. Deoarece la evaporare se degajă *molecule separate*, încălzirea sării topite evident că determină apropierea structurii interioare de tipul molecular. Perechile de același fel, strânse în urma deformării reciproce a ionilor (în cazurile obișnuite ale combinațiilor binare), se volatilizează apoi sub formă de molecule separate. Insă, în procesul de evaporare fiecare dintre perechi trebue să învingă acțiunea de atracție a lichidului din partea perechilor vecine și aceasta se va manifesta cu atât mai puternic, cu cât sarcinile ionilor vor fi mai mari și razele lor mai mici. De aceea la combinațiile de același fel, volatilitatea va crește pe măsura micșorării încărcăturii ionilor. Astfel temperatura de fierbere la MgO este 3600°, iar la LiF 1676°.

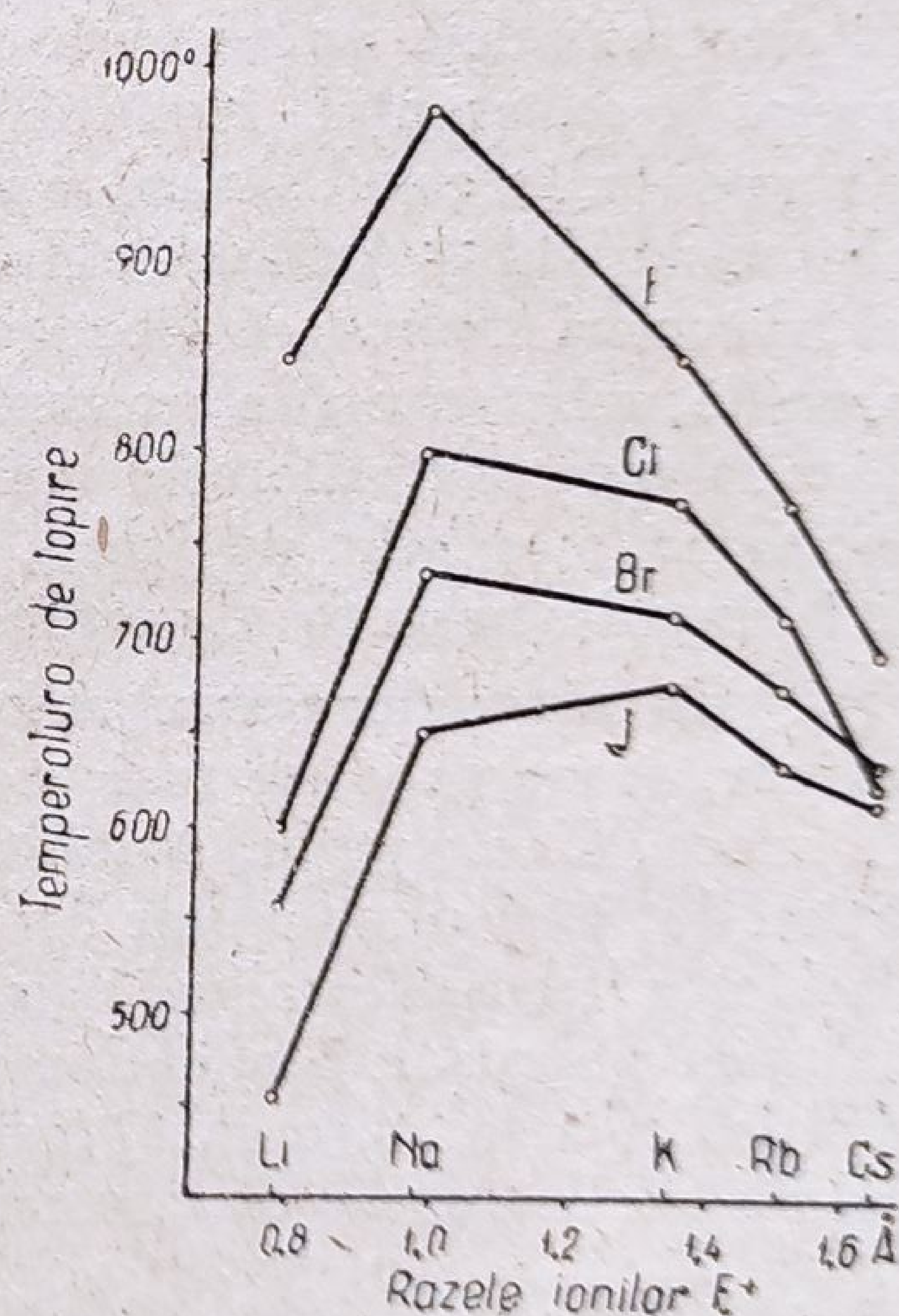


Fig. 378. — Temperatura de fierbere a halogenurilor alcaline.

Influența schimbării razelor și deformării reciproce a ionilor poate fi de asemenea ușor urmărită în cazurile compușilor halogenilor cu metalele alcaline. După cum se vede din fig. 378, caracterul general al acțiunii ambilor factori este foarte caracteristic, în ceea ce privește temperaturile de topire (a se compara și fig. 377). O deosebire interesantă o prezintă numai frânturile în jos pentru CsCl și în special pentru CsF, determinate, precum se vede,

prin deformația Cs^+ a ionilor Cl^- și F^-. In cazul ionului Tl^+ care e cel mai ușor deformabil o serie întreagă de puncte de fierbere e cu totul inversată în comparație cu cele obișnuite (de exemplu la Rb^+):

	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Rb^+	1410°	1383°	1350°	1305°
Tl^+	655°	806°	815°	824°

18. Legată de evaporarea sării, intensificarea deformării *unilaterale* a ionilor respectivi se manifestă puternic prin micșorarea distanțelor nucleare față de cele specifice pentru cristal. Un exemplu potrivit îl dă comparația de mai jos a compușilor halogenilor cu Rb^+ și Tl^+.

Săruri Rb^+	Distanța nucleară în perechi Å	Δ (Å)	Suma razelor ionice Å	Δ (Å)	Distanța nucleară în perechi Å	Săruri Tl^+
RbCl	2,89	0,31	3,30	0,75	2,55	TlCl
RbBr	3,06	0,39	3,45	0,77	2,68	TlBr
RbJ	3,26	0,43	3,69	0,82	2,87	TlJ

După cum se vede din cele de mai sus, distanțele nucleare se reduc cu atât mai mult, cu cât deformarea ionilor este mai importantă.

Uneori încălzirea substanței determină apariția unor deformări unilaterale atât de puternice, încât se produce o atracție completă a unuia sau mai multor electroni dela anion spre cation. Rezultatul acestei atracții este *disocierea termică* a substanței, însoțită de micșorarea valenței cationului respectiv și, de exemplu, în cazul sărurilor halogenate ale aurului Au^{3+} după cum se vede din schema $AuHal_3 \rightleftarrows AuHal + Hal_2$. Gradul de încălzire corespunzător unei asemenea disocieri trebue să fie deosebit pentru diferitele combinații. Intr'adevăr la unele substanțe (de exemplu CaF_2) disocierea termică nu se observă nici chiar la temperaturile cele mai înalte, iar la altele temperatura la care începe disocierea este atât de joasă, încât combinațiile nu pot rezista (de exemplu CuJ_2) sau devin cu totul nestabile (de exemplu AuJ_3) chiar în condiții normale.

Cu cât deformarea anionului elementar al sării e mai mare, cu atât, desigur, se va produce mai ușor atracția electronilor dela anion către cation. De aceea, de exemplu, stabilitatea termică a sărurilor halogenilor la oricare cation dat în șirul anionilor F^-— J^- se micșorează întodeauna. Pe de altă parte, disocierea termică trebue să apară cu atât mai ușor, cu cât e mai puternică acțiunea polarizantă a cationului. In consecință, sărurile cationilor cu sarcină identică și rază apropiată, însă cu structură exterioară diferită a păturii electronice se deosebesc de asemenea în ceea ce privește stabilitatea lor termică, de exemplu sărurile Y^{3+}(1,06 Å) și Zr^{4+} (0,87 Å), care sunt mai stabile decât sărurile analoage Tl^{3+}(1,05 Å) și Pb^{4+} (0,84 Å).

Un rol destul de însemnat îl are în cazul acesta și faptul că învelișul electronic exterior al cationului este incomplet. De exemplu, la sarcină egală și rază apropiată, sărurile halogenilor sunt caracterizate prin structura păturilor exterioare cu 8 + 3 cationi, ale Cr^{3+} (0,65 Å) și Mn^{4+} (0,52 Å) sunt mult mai puțin stabile decât chiar sărurile cationilor cu 18 electroni Ga^{3+} (0,62 Å) și

Ge^{4+} (0,44 Å). Deoarece totuşi disocierea termică a marii majorităţi a sărurilor halogenilor începe de abia la temperaturi extrem de ridicate, normale ce le-am trasat nu pot fi deocamdată aprofundate mai mult.

19. Apariţia disocierii termice la unele substanţe, mai înainte ca ele să atingă temperaturile de fierbere sau chiar de topire, arată caracterul deosebit al acţiunii reciproce a ionilor. In timp ce, în mod normal, deformarea ionului se reduce la o simplă înlocuire a unui număr mai mare sau mai mic de orbite electronice din stratul său periferic, fără a schimba numărul cuantic caracteristic acestor orbite (*deformare continuă*), în cazul de faţă urmează să aibă loc un fel de dislocare a orbitelor din pătura electronică exterioară a anionului, determinând schimbarea fundamentală a caracterului lor cuantic (*deformare discontinuă*). Ambele cazuri sunt arătate schematic în fig. 379. In cazul deformărilor unilaterale continue ale anionului (*A*) efectul general poate fi reprezentat în mod grosolan prin deplasarea întregii păturii electronice exterioare spre cation, iar în cazul deformării discontinue (*B*) numai prin deplasarea unor orbite separate, în acest caz însă mult mai pronunţată.

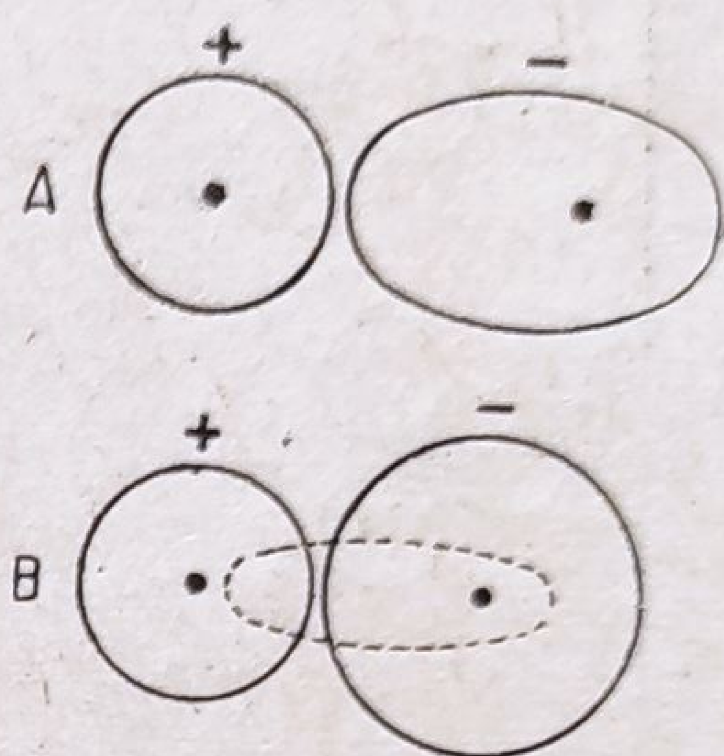


Fig. 379. — Schema deformărilor continue şi discontinue.

Mărimea însăşi a dipolului apărut în ion la deformarea acestuia poate fi mai mică sau mai mare dela un caz la altul. De aceea problema caracterului deformării continue sau discontinue nu constitue obiectul principal în cercetarea proprietăţilor substanţelor, în legătură cu valoarea polarizării generale a ionilor. Dimpotrivă, pentru toate acele proprietăţi care sunt în legătură cu *salturile* cuantice ale electronilor (cum este disocierea termică a halogenurilor), aceasta prezintă o mult mai mare însemnătate.

In timp ce acţiunea de respingere reciprocă a păturilor electronice limitează apropierea unui ion de altul printr'o distanţă determinată, la o orbită electronică izolată a ionului deformabil, pătura exterioară electronică a ionului, care se polarizează foarte greu, nu mai întâmpină dificultăţi. Odată pătruns în ion, electronul nu se mai află sub influenţa sarcinii exterioare excesive a acestuia, ci mai mult sub efectul sarcinii nucleului lui. Dacă această influenţă este suficientă, trebue să aibă loc dislocarea definitivă a electronului din anion şi trecerea lui la cation.

Caracterul de formării discontinue sau continue depinde atât de însăşi proprietăţile ionilor ce acţionează reciproc, cât şi de condiţii externe. E posibil să existe cazuri când prin atingerea unui anumit grad de deformare continuă aceasta să devină prin salturi discontinuă, transformare, care are loc atunci când polarizarea generală unilaterală a ionului nu este încă suficientă pentru a determina topirea (sau fierberea) substanţei. Rezultatul va fi în acest caz o disociere termică încă înainte de atingerea punctului de topire sau de fierbere.

In sărurile *acizilor oxigenaţi*, cu o structură mai complicată, caracterul termic al disocierii este întrucâtva altul : aci are loc în multe cazuri formarea oxidului metalic prin dislocarea restului de anion. Evident că un astfel de proces se explică prin atracţia oxigenului dela metaloidul ce a format anionul către metalul ce intră în compoziţia sării. Influenţa polarizantă a cationului metalic acţionează în cazul de faţă *contra* influenţei identice a anionului metaloidului şi disocierea termică e rezultatul intensificării acestei *contrapolarizări* a ionului de oxigen, obţinut prin încălzirea sării.

Caracterul proceselor ce au loc la contrapolarizare poate fi urmărit în schema 380, unde apropierea unui ion CO_3^{2-} — luat ca exemplu — de sursa câmpului electric corespunde intensificării acţiunii polarizante a cationului. In lipsa influenţelor externe, toţi trei ioni ai oxigenului ce intră în CO_3^{2-} sunt egal polarizaţi de către ionul central al carbonului (*A*). Pe măsura creşterii po-

zitivului indus din câmpul exterior față de cel mai apropiat ion O^{2-}, dipolul compensează treptat pe (B), iar apoi îl și depășește (C). Legătura ionului dat O^{2-} cu carbonul este din această cauză din ce în ce mai slabă. Creșterea mai departe a câmpului exterior duce la o dislocare totală (D).

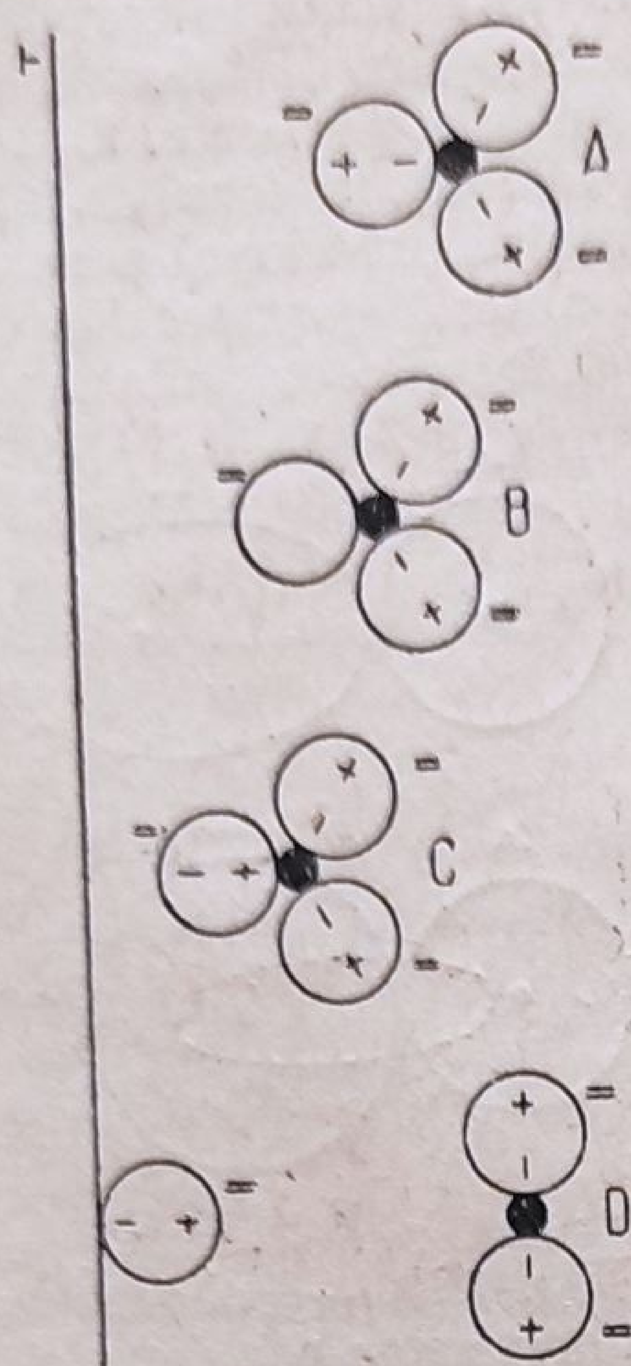


Fig. 380 Contrapolarizarea ionului CO_3^{2-}.

20. Cauza reală a creșterii contrapolarizării prin încălzire nu se datorește schimbării câmpului de forțe a metalului și metaloidului ce formează anionul, ci dispariției diferențelor în acțiunea polarizantă exercitată asupra oxigenului prin faptul intensificării mișcărilor oscilatorii a ionilor. Ca o consecință, repartizarea ionilor O^{2-} între metalul și metaloidul ce formează anionul, devine — pe măsura ridicării temperaturii — din ce în ce mai uniformă, ceea ce duce în cele din urmă la descompunerea sării în oxizi metalici și oxizi metaloidici. Pentru atingerea unei astfel de descompuneri e suficientă o repartizare uniformă a ionilor O^{2-}, ce va putea fi realizată la o temperatură cu atât mai joasă, cu cât metalul se va deosebi mai puțin prin proprietățile lui de metaloidul ce formează anionul, adică cu cât acest metal va dispune mai puternic de o acțiune polarizantă.

Termenii favorabili contrapolarizării trebue să se manifeste și în disocierea termică a sărurilor acizilor oxigenați. Că așa stau lucrurile rezultă din exemplul de mai jos : comparația temperaturilor la care, în urma disocierii după schema $MCO_3 \rightleftarrows MO + CO_2$, presiunea CO_2 asupra carbonaților unor metale bivalente atinge o atmosferă.

După cum se ve e din comparația de mai jos, stabilitatea termică a sărur lor care polarizează mai puternic cationii ce diferă de gazul inert (Fe^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}) este cu mult mai joasă decât la cationii cu 8 electroni. In rândul acestora din urmă ea se intensifică pe măsura creșterii razelor.

Cation	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Raza (Å)	0,78	1,06	1,27	1,43	0,83	1,03	1,32
Pătura electronică . . .	8	8	8	8	14	18	18+2
Temperatura (°C)	450	900	1260	1350	280	360	270

Prin trecerea dela un acid oxigenat la altul (cu aceeași baz citate) are loc o deplasare generală a stabilității termice a sărurilor într'o parte sau alta, condiționată de schimbarea acțiunii polarizante petrecute în însuși interiorul anionului. Așa, de exemplu, stabilitatea termică a tuturor sulfaților este cu mult mai mare decât a carbonaților respectivi. Totuși caracterul acestei schimbări, după unul sau altul din seria de cationi dați, rămâne la aceeași formă de disociere, aproape același.

21. Deși cele expuse se referă în fapt numai la sărurile de tipul cel mai simplu AB (adică, de exemplu, la nitrații metalelor monovalente, la sulfații metalelor bivalente, etc.), totuși caracterul general normativ rămâne același și la trecerea spre tipurile AB_2, AB_3 etc. Un exemplu adecuat pentru cazuri mai complicate îl oferă schimbarea stabilității termice a carbonaților metalelor alcaline (vezi fig. 351). Această deviere a sărurilor Rb^+ și Cs^+ din rândul normal este legată probabil de deformarea proprie a acestor cationi, din care cauză acțiunea lor polarizantă sporește (fig. 368). Pentru comparație este interesant să subliniem că față de Ag_2CO_3 presiunea CO_2 atinge o atmosferă chiar la 220°.

22. O contrapolarizare puternică coboară câteodată atât de mult stabilitatea termică a compușilor, încât aceștia nu mai sunt în stare să se mențină nici chiar în condiții obișnuite. Un exemplu potrivit referitor la o substanță de acest fel sunt carbonații neutri de cupru și mercur ($CuCO_3$ și $HgCO_3$) încă neobținuți până în prezent.

23. Evident că și în lipsa totală a contrapolarizării, încălzirea sării unui acid oxigenat oarecare trebue să ducă în cele din urmă la descompunerea termică a anionului, din cauza intensității deformărilor unilaterale din el însuși. Cauza principală a acestei descompuneri va fi deci instabilitatea termică proprie a anionului. Cazuri apropiate de acest fel ne prezintă sărurile relativ slab polarizante ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase: la anioni ca NO_3^- și ClO_4^- descompunerea termică duce la detașarea oxigenului din anion.

In raport cu cele expuse mai sus despre acțiunea polarizantă foarte puternică a H^+ ne putem aștepta ca *acizii oxigenați liberi* să fie mai puțin stabili decât sărurile lor cu majoritatea metalelor. Totuși, în opoziție cu cationii — în ce privește H^+ — e posibilă o pătrundere în ionul de $O^=$. De aceea însuși caracterul contrapolarizării va fi aci întrucâtva altul decât în cazul sărurilor aferente.

Luăm, de exemplu, ionul $CO_3^=$ (*A*, fig. 381). Prin pătrunderea H^+ în unul din ionii $O^=$ (*B*) se produce o scădere a sarcinii și o micșorare a deformării, din care cauză HCO_3^- devine mult ma puțin stabil decât $CO_3^=$. Deoarece pătrunderea următorului H^+(*C*) acționează în aceeași direcție, molecula neutră de apă ce se formează rămâne în compunerea anionului numai datorită orientării și deformării ei de către ionul de carbon. Totuși sarcina ultimului este relativ mică și de aceea ruperea de molecula de apă (*D*) decurge destul de ușor, acidul carbonic liber devenind nestabil. Așa se explică nestabilitatea unor acizi ca H_2SO_3, HNO_2, etc. Dimpotrivă, la o sarcină mai mare a elementului ce formează anionul, acizii respectivi liberi (HNO_3, H_2SO_4, etc.) se pot de obicei menține în stare de libertate, deși rămân mult mai puțin stabili decât majoritatea sărurilor lor. Din această împrejurare rezultă o consecință importantă în ceea ce privește proprietățile oxidante ale unor astfel de combinații cu oxigenul, cum sunt NO_3^- ClO_3^- ClO_4^- etc. Oxidarea elementelor este strâns legată de schimbarea valenței și se desfășoară cu atât mai ușor, cu cât micșorarea stabilității ionului este mai posibilă. Deoarece contrapolarizarea prin ionii H^+ duce la o astfel de micșorare a stabilității, e de așteptat ca proprietățile oxidante să fie mai manifeste la acizii volatili liberi decât la majoritatea sărurilor. Insă anionul din soluția acidă nu se deosebește deloc de anionul aflat în soluția sării. Proprietățile oxidante sunt deosebit de caracteristice în deosebi în *moleculele nedisociabile* ale acizilor.

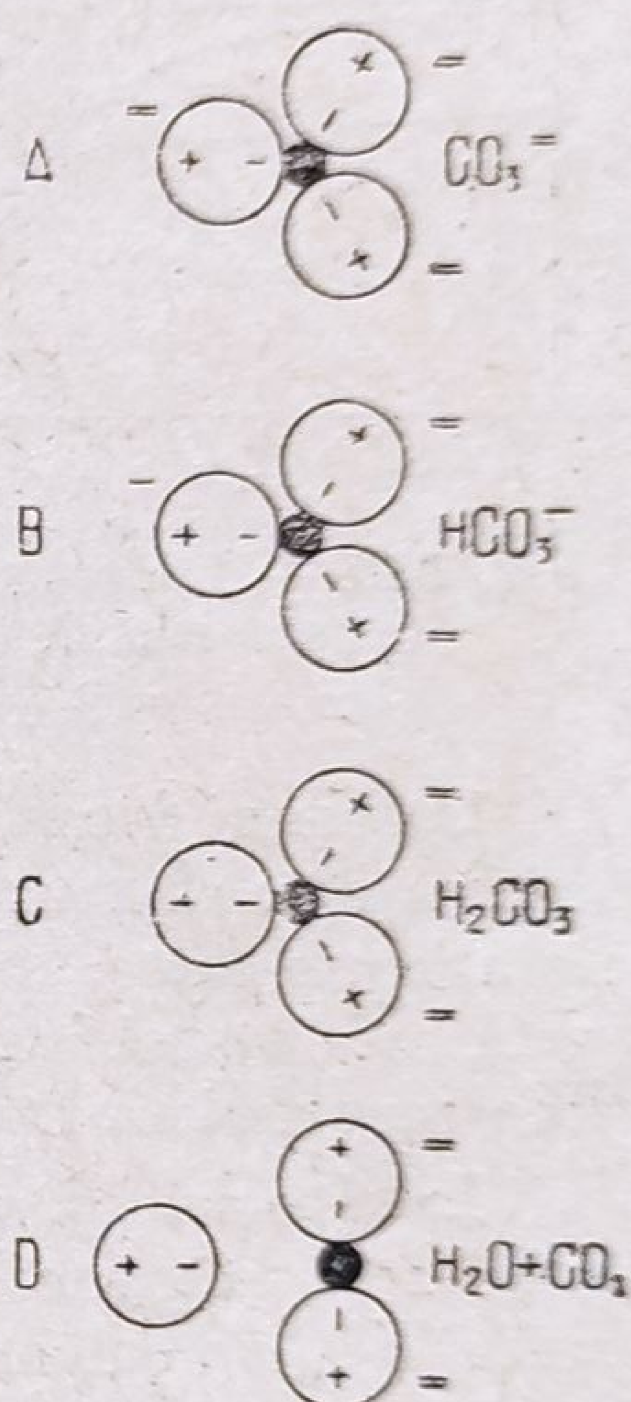


Fig. 381. — Contrapolarizarea de către ionul H^+

Această concluzie e în perfectă concordanță cu experiența. Intr'adevăr, numai unii anioni mai puțin stabili și izolați ai acizilor oxigenați (MnO_4', OCl') posedă proprietăți oxidante, puternic manifestate nu numai în mediul acid, ci și în mediu alcalin (deci caracteristice și pentru anioni). Dimpotrivă,

în marea lor majoritate, anionii acizilor oxigenați sunt caracteristici numai în mediu acid (adică în soluțiile acidului însuși sau într'o soluție acidulată a sării lui), când datorită prezenței concentrației însemnate de ioni ai hidrogenului, se crează condiții favorabile pentru formarea moleculelor nedisociate ale acidului liber. Ultimele (nu însă anionii) sunt în cazuri identice oxidanți direcți. Pe aceasta se bazează în parte prezența proprietăților oxidante în H_2SO_4 concentrat și lipsa lor totală în soluțiile apoase (ce conțin ioni liberi de HSO_4' sau SO_4'').

24. In strânsă legătură cu cele expuse se naște, din punct de vedere practic, problema chimismului acțiunii *catalizatorilor* din procesele oxireducătoare, adesea aplicate, cum ar fi sărurile Hg^{2+} Cu^{2+}, Ag^+, etc. Desvoltând mai departe acest punct de vedere, vedem că duce la o contrapolarizare bruscă a anionilor oxidantului, ca rezultat al formării parțiale de molecule de săruri nedisociabile ale cationilor puternic polarizați (sau a ionilor complecși participând în calitate de atomi centrali). E posibil ca o contrapolarizare asemănătoare a moleculelor de pe suprafața catalizatorului să joace un rol extrem de important în multe cazuri de cataliză *eterogenă*.

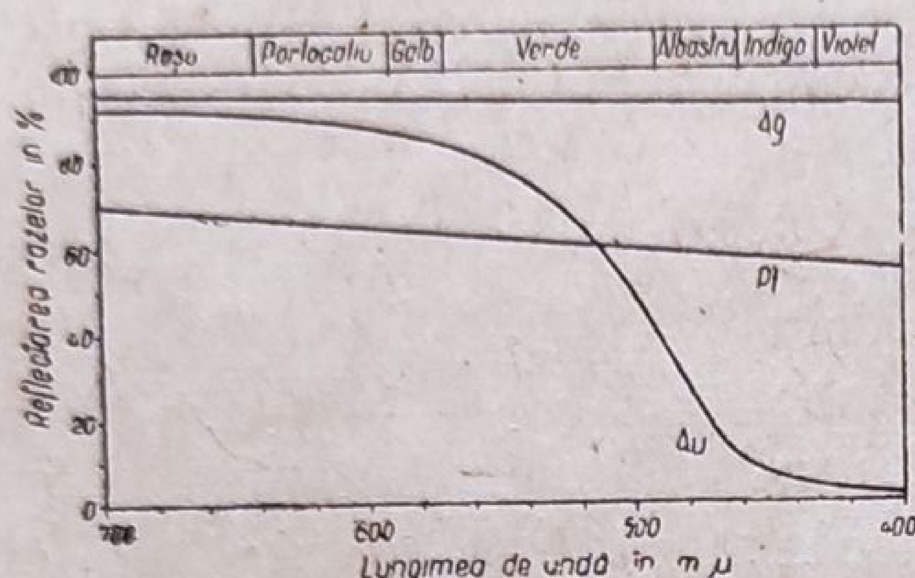


Fig. 382. — Reflecția luminii asupra metalelor.

25. Manifestarea clară a proprietăților oxidante în legătură cu micșorarea stabilității anionului poate fi de asemenea realizată, în sensul celor mai sus expuse, prin intermediul căldurii. Ca atare, sărurile neutre ale multor acizi oxigenați (KNO_3, $KClO_3$ etc.), care nu sunt oxidante în soluții obișnuite, devin oxidante la temperaturi destul de ridicate (în stare de topire).

Oarecum deosebită față de caracteristicele mai sus cercetate este *colorarea* combinațiilor chimice. Intr'o serie întreagă de cazuri ea este condiționată de o colorație proprie a unuia din ioni practic independent de altul (dacă desigur acesta este însuși incolor). De exemplu, toate sărurile Pr^{3+} posedă o colorație verde caracteristică.

In alte cazuri, colorația compușilor e determinată nu numai de ionul colorat, ci și de partenerul acestuia (de exemplu, K_2CrO_4 e de culoare galbenă, iar Ag_2CrO_4 de culoare cafenie roșcată). In sfârșit sunt cunoscute multe combinații colorate (de exemplu PbJ_2 galbenă), formate din ioni incolori. Evident că în ultimul caz apariția culorii poate fi determinată numai de acțiunea reciprocă a ionilor.

26. Se știe că lumina „albă" (de exemplu lumina soarelui), constă dintr'un amestec de raze de culori diferite, ceea ce poate fi ușor demonstrat prin descompunerea luminii în culorile componente, cu ajutorul prismei optice. Dacă un corp oarecare lasă să treacă razele părții vizibile a spectrului (cu o lungime de undă de 400...700 mμ), noi îl numim *transparent*; dacă dimpotrivă nu lasă să treacă lumina îl numim *opac*. Corpul transparent ce lasă ușor să treacă toate razele spectrului vizibil (de exemplu sticla obișnuită), ni se va înfățișa ca *incolor*, iar corpul netransparent ce reflectă bine razele (de exemplu hârtia obișnuită), ne va apare ca *alb*. Adesea corpurile albe opace sunt și ele definite ca „incolore".

Dacă un corp reține complet toate razele spectrului vizibil ce cad asupra lui, el ne apare ca *negru*. Când o astfel de absorpție nu este completă, însă aproximativ uniformă pentru o parte din razele spectrului vizibil, corpul apare colorat într'o nuanță cenușie. Acest lucru este caracteristic pentru majoritatea metalelor între care cele ce reflectă bine lumina capătă prin aceasta o „strălucire metalică" (ce se observă totuși numai la suprafețe suficient de netede). De exemplu argintul (fig. 382) strălucește mult mai tare decât platina,

cu toate că la ambele metale caracterul general al reflecției este aproape egal, iar în stare de pulbere ele au culoarea cenușie.

La fel ca și în cazurile de mai sus, sunt posibile și altele, când parte din raze sunt absorbite în mod *neuniform* de către corpuri. Rezultatul unei astfel de absorpții a razelor dintr'o porțiune oarecare a spectrului e asemănător unei diminuări a luminii ce cade asupra corpului. Restul razelor care pătrund sau se reflectă, combinându-se reciproc, va imprima în acest caz corpului o oarecare colorație. Printre metalele pentru care acest lucru este caracteristic, se află în special aurul. Ca alte exemple pot folosi cele arătate în fig. 383, ce reprezintă curbele de culoare ale CdS și HgS (cinabru natural).

Precum se vede din schemă, ambii compuși absorb puternic razele violete ale spectrului și mult mai slab pe cele roșii. Ca rezultat al combinării razelor reflectate, colorația generală a CdS devine galbenă, iar a HgS roșie.

Culorile ce apar în diferitele substanțe depind nu numai de proprietățile lor optice, ci și de însușirile ochiului omenesc (vezi fig. 339). De aceea, de exemplu, aurul ne pare galben, în timp ce, judecând după proprietățile lui optice proprii (vezi 382), el urmează să fie mai curând de culoare roșie-portocalie. Afară de aceasta, culoarea substanțelor solide se schimbă simțitor odată cu divizarea lor. De exemplu particulele mai mari de oxid de mercur au o colorație roșie, pe când cele pulverizate au una galbenă. Astfel se explică adesea necoincidența de culoare la una și aceeași substanță, după cum se află în cristale sau sub formă de pulbere.

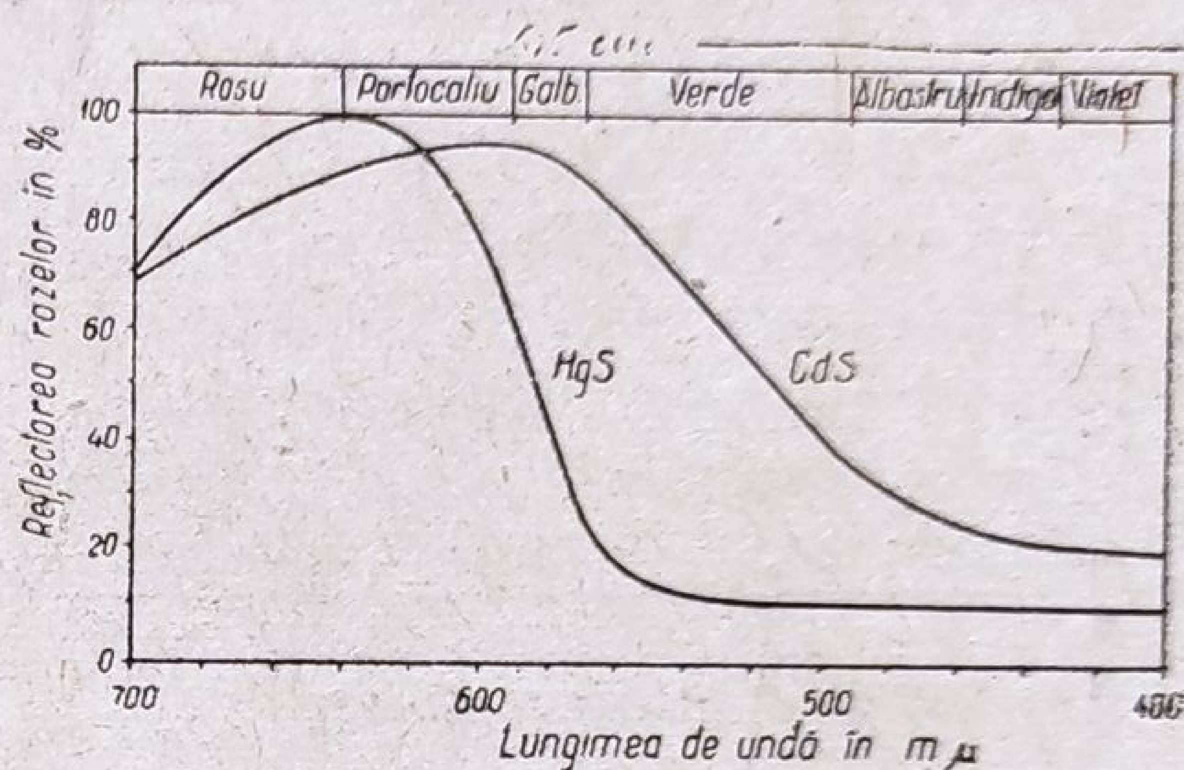


Fig. 383. — Curbele de culoare.

Precum rezultă din cele de mai sus, pentru substanțele colorate este caracteristic gradul de absorpție a razelor uneia sau alteia dintre porțiunile din spectrul vizibil. Culoarea neagră (și cenușie) este de asemenea rezultatul absorpției razelor spectrului vizibil. De aceea, în categoria corpurilor colorate, putem situa și pe cele negre. Toate substanțele pot fi astfel împărțite în mod sumar în două categorii: *incolore* și *colorate*. Pentru cele dintâi este caracteristică lipsa oricărei absorpții a razelor din câmpul spectrului vizibil, pentru ultimele existența absorpției.

27. După teoria lui Bohr (IV, § 2) absorpția luminii este direct legată de salturile unei părți a electronilor corpului absorbant, de pe unele orbite pe altele. Energia razei este însă cu atât mai însemnată, cu cât este mai mică lungimea ei de undă. De aceea, de exemplu, energia razelor ultraviolete e mai mare decât aceea a razelor vizibile ale spectrului.

Evident că saltul electronului se va produce cu atât mai ușor, cu cât va fi mai puțin stabilă acea orbită pe care el se afla inițial, în particula corpului ce absoarbe lumina. Când în corp este prezentă o orbită stabilă, acest salt se poate produce pe socoteala razelor cu o energie mai mare, de exemplu, la razele ultraviolete, care singure vor fi absorbite în cazurile în chestiune. Fiindcă orbitele cele mai îndepărtate, deci mai slab legate de nucleu, sunt stabile la majoritatea compușilor chimici, spațiul de absorpție al acestora se află în porțiunea ultravioletă a spectrului și de aceeea ele ne apar incolore.

Apariția colorației, condiționată de deplasarea absorpției în spectrul vizibil, trebue să înceapă atunci când stabilitatea orbitelor electronice exterioare ale compușilor (sau cel puțin o parte din aceasta), va deveni, dintr'un motiv sau altul, mult mai slabă. Astfel putem constata prezența unei legături relativ slabe la electronii periferici (după valențe) ai metalelor obișnuite. Intr'adevăr vaporii acestora sunt în toate cazurile intens colorați (de exemplu Na în culoare roșie-purpurie, K în albastru-verzui etc.). Tot astfel creșterea intensității colorației halogenilor liberi din șirul F_2 — J_2 (fig. 384) poate fi explicată prin scăderea în acest șir a stabilității orbitelor ce fac legătura între ambii atomi ai electronilor, în urma îndepărtării lor de nucleele atomice.

28. Printre termenii favorabili apariției colorației, un rol important îl are faptul că un strat electronic sau altul este necompletat în atom. Astfel, culoarea verde a derivaților Pr^{3+} (precum și culorile caracteristice ale compușilor altor lantanide), este probabil direct legată de faptul că cel de al doilea strat electronic este necompletat (20 de electroni). Un

rol important îl are stratul necomplet (în cazul de față pentru stratul periferic) și în apariția colorației la astfel de compuși, cum sunt derivații Cr^{3+}, Mn^{2+}, etc.

In strânsă legătură cu aceasta este probabil și colorația intensă ce se observă adesea la compușii cu valență minimă ai unuia sau altuia dintre elemente, printr'o analogie directă cu mai mulți derivați incolori de valență maximă. Ca exemplu poate servi tabela de mai jos:

$TiCl_4$ incolor	$TiCl_3$ violet-negru	$TiCl_2$ negru	$ZrCl_4$ incolor	$ZrCl_3$ roșu-castaniu	$ZrCl_2$ negru
VF_5 incolor	VF_4 castaniu-galben	VF_3 verde-închis	$InBr_3$ incolor	$InBr_2$ gălbui	$InBr$ roșu

Absorpția razelor din spectrul vizibil este în asemenea cazuri legată de nestabilitatea relativă a orbitelor electronului cu valențe disponibile, la cationii respectivi.

Dimpotrivă, o colorație mai puternică, la compușii cu valență maximă, în cazul derivaților analogi necolorați, se obține numai atunci când acești compuși cu valență maximă devin mai puțin stabili, de exemplu $PbCl_2$ este incolor, $PbCl_4$ are culoarea gălbuie. Cauza colorației se explică aci probabil prin atracția orbitelor electronice Cl^- de către plumb, ea fiind atât de puternică, încât $PbCl_4$ se descompune ușor, cu desprinderea Cl_2, chiar în condițiile obișnuite.

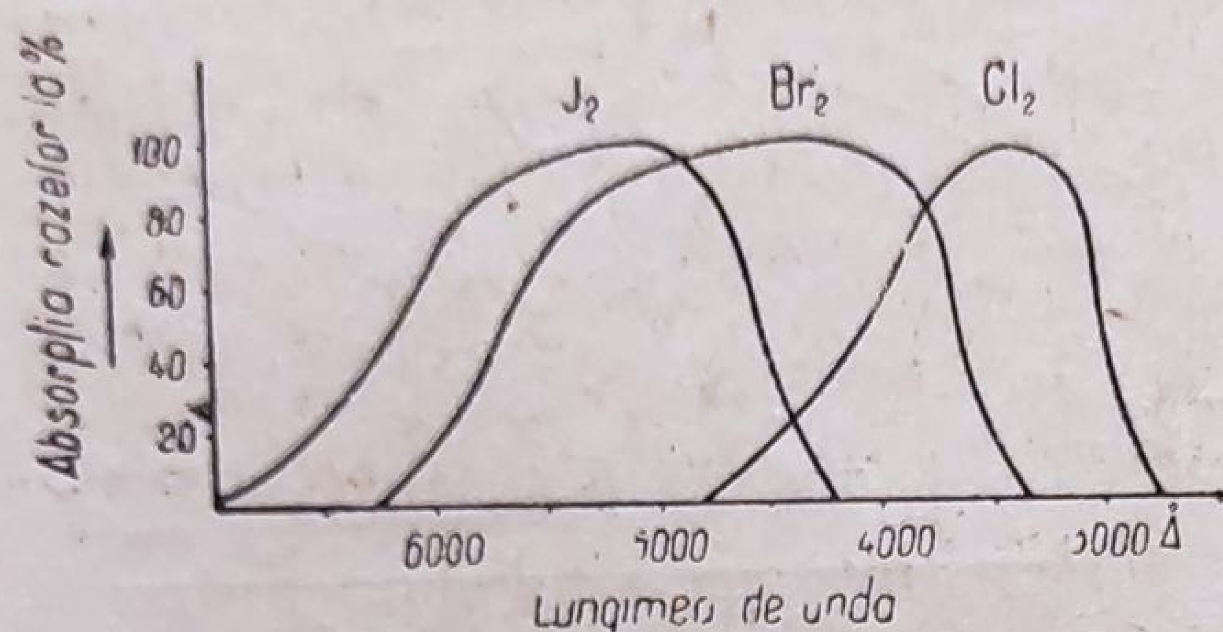


Fig. 384. — Absorpția luminii de către halogeni.

O deosebită însemnătate o are și imparitatea numărului electronilor periferici ai moleculei. Intr'adevăr combinațiile acestui grup, cu oarecare excepții (de exemplu NO – 11 electroni) par colorate. Astfel ClO_2 (19 electroni) e de culoare verde-galben, NO_2 (17 electroni) e roșcată etc. Interesant e că prin înlăturarea acestei imparități dispare de obiceiu și colorația. De exemplu: la polimerizarea NO_2 se formează N_2O_4 incolor.

29. Pentru a lămuri felul în care *deformarea păturilor electronice* influențează colorația, vom cerceta cauzele apariției probabile a acesteia la sărurile halogenate anhidre, mono- și bivalente ale cuprului:

CuF	$CuCl$	$CuBr$	CuJ
roșu	incol.	incol.	incol.
CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuJ_2
incol.	galben-brun	brun-negru	nu există

Sărurile bivalente ale cuprului arată că unul din electronii păturii exterioare cu 18 electroni a ionului Cu^+ poate funcționa în calitate de valență. Pătura aceasta apare deci nu tocmai stabilă. Evident că înlocuirea unora din orbitele lui cu anionul trebue să se manifeste într'o măsură cu atât mai mare, cu cât acțiunea polarizantă va fi mai puternică. Ionul F^- le va scoate deci din starea normală (și prin aceasta va micșora stabilitatea) mai mult decât ionii altor halogeni. In legătură cu aceasta se explică prezența colorației la CuF, absentă la alte halogenuri ale cuprului monovalent.

La sărurile cuprului bivalent lucrurile se petrec invers. Aci ionul Cu^{2+} atrage spre sine unele orbite electronice ale anionilor și aceasta cu atât mai puternic, cu cât deformarea lor e mai pronunțată. De aceea, în lipsa colorației la CuF_2 ambii compuși halogenați următori vor apare colorați. In cazul CuJ_2, micșorarea stabilității orbitei unuia din electroni merge atât de departe, încât ultimul se transformă complet în Cu^{2+} din care cauză iodura de cupru nu poate exista în stare liberă.

Deși nu cunoaștem încă o teorie generală asupra dependenței colorației substanțelor de compoziția lor chimică, totuși în foarte multe cazuri apariția co-

lorației poate fi pusă în legătură cu prezența în combinații a unei deformări puternice a orbitelor electronice. Deși asemenea deformări sunt întotdeauna reciproce, rolul principal îl deține în majoritatea cazurilor polarizarea anionilor de către cationi. De aceea *creșterea deformării anionului* contribue în mod efectiv la apariția colorației.

Cercetând o serie de combinații ale unui cation dat și a anionilor analogi, ce se deosebesc prin varietatea deformabilității, constatăm următoarele : în seria sărurilor halogenate, *iodurile* apar de multe ori colorate, *bromurile*, ceva mai rar, *clorurile* și *fluorurile* și mai rar. La fel, colorația este mult mai caracteristică pentru *sulfuri* decât la oxizii lor analogi. Ținând seama de faptul că deformarea la OH^- e mult mai mică decât la O^{2-}, ne putem aștepta ca *hidrații* unor oxizi colorați să fie incolori. Uneori (de exemplu la produșii Cd^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, In^{3+}), acest lucru se constată într'adevăr, cazurile contrarii nefiind cunoscute.

Pe de altă parte, prezenței compușilor colorați i se datorește probabil *intensificarea acțiunii polarizante a cationului*. Deoarece la cationii cu sarcina electrică mică (cu una până la trei valențe) cu pătura electronică exterioară de 8 electroni, puterea polarizantă este relativ mică, combinațiile colorate (cu anionii incolori) se întâlnesc numai ca excepții (sulfurile Y, La și lantanidelor). De creșterea acesteia este adesea legată și apariția colorației. Ca exemplu poate servi seria de oxizi arătată mai jos :

K_2O	CaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
incolor	incolor	incolor	incolor	portocaliu	roșu-închis	verde-negru

Pentru derivații cu o putere de polarizare mult mai mare și cu o deformare mai ușoară a cationilor cu 18 electroni (și 18 + 2 electroni) pe pătura exterioară, prezența colorației este mai pronunțată. De exemplu, la compușii necolorați ai Ca^{2+} (1,06 Å), Sr^{2+} (1,27 Å) și Y^{3+} (1,06 Å) cu 8 electroni, în cazul Cd^{2+} (cu 18 electroni, 1,03 Å) avem sulfuri și oxizi colorați, în cazul Pb^{2+} (18 + 2 electroni 1,32 Å) sulfuri, oxizi și ioduri, în cazul Tl^{+++} (18 electroni 1,05 Å) sulfuri, oxizi, ioduri și bromuri. Faptul că pătura este necompletată joacă probabil un și mai mare rol decât prezența în aceasta a celor 18 electroni. Astfel, în majoritatea combinațiilor incolore ale galiului Ga^{3+} cu 18 electroni Ga^{3+} (0,62 Å), derivații corespunzători Cr^{3+} (11 electroni, 0,64 Å) apar colorați.

30. Schimbarea razei în șirul cationilor analogi se manifestă diferit, aceasta în legătură cu structura lor. De obiceiu se observă că prezența combinațiilor colorate a ionilor — cu 8 electroni — favorizează trecerea în subgrupa de jos în sus, în timp ce la acelea cu 18 electroni se face de sus în jos. Ca exemplu pot servi comparațiile de mai jos, privind elementele subgrupelor titanului (pătura cu 8 electroni) și galiului (cu 18 electroni) :

E^{4+}	Cl^-	Br^-	J^-	E^{3+}	Cl^-	Br^-	J^-
Ti	incolor	*galben*	*roșu-închis*	Ga	incolor	incolor	*galben*
Zr	incolor	incolor	*castaniu*	In	incolor	incolor	*galben*
Th	incolor	incolor	incolor	Tl	incolor	galben	*negru*

Manifestarea acestor regularități corespunde celor mai sus arătate cu privire la caracterul diferit al acțiunii polarizante reciproce, în funcție de rază, la ionii cu 8 și 18 electroni.

Din cele expuse în privința colorației rezultă în primul rând că după culoarea ionilor nu putem întotdeauna determina culoarea compușilor. Odată cu formarea compușilor colorați din ioni incolori poate avea loc și o schimbare a culorii ionului colorat de către partenerul lui. Caracteristică este, de exemplu, la ionul CrO_4^{2-}-culoarea galbenă, care rămâne aceeași la toate sărurile lui cu polarizare relativ slabă, a cationilor (K^+, Ba^{2+}, etc.). Dimpotrivă la cationii cu polarizare puternică (de exemplu Ag^+), avem o schimbare sensibilă a colorației.

Pe de altă parte, cele arătate ne dau posibilitatea să deducem, până la un anumit grad, prezența sau absența colorației la o serie întreagă de combinații chimice. Dacă se știe, de exemplu, că iodura cationului dat este incoloră, atunci putem să presupunem că de asemenea vor fi incolore bromura și clorura lui. Invers, prezența clorurii colorate ne face să presupunem că vor fi de asemenea colorate bromurile și iodurile. Asemenea concluzii se pot desigur trage și aplica la oxizi și sulfuri, la sărurile diferiților cationi, etc.

31. Deși deformarea anionilor de către cationi are desigur o importanță mult mai mare pentru colorație decât fenomenul invers, totuși la exemplul CuF am văzut că motivul apariției colorației poate fi și deformarea cationului de către anion. Independent de faptul care din aceste două tendințe are un rol preponderent, totuși, în ambele cazuri, „colorat" trebue să fie totdeauna acel electron (sau grupă electronică) a cărui orbită este mai puțin stabilă. Când există o acțiune polarizantă puternică, caracterizată prin pătura exterioară necompletă a cationului cu ionul încărcat opus sau cu molecula neutră, „colorat" poate ușor deveni chiar unul din electronii săi proprii. Astfel se explică probabil proveniența colorației ionului Cu^{2+} în soluțiile apoase și amoniacale.

32. Deoarece absorpția luminii este legată de schimbarea discontinuă a orbitelor păturii electronice exterioare, ea va trebui să fie însoțită de trecerea totală a ionului deformat dela grupa continuă la cea discontinuă. La o polarizare puternică, o astfel de trecere este posibilă și fără participarea luminii, de unde poate rezulta o slăbire a deformării restului păturii electronice exterioare (vezi fig. 379). Dacă orbitele cu deformare discontinuă se vor afla, în cazul acesta, în câmpul de atracție al ambelor nuclee, datorită acțiunii de consolidare a ultimelor, ele însăși vor reacționa asupra părții vizibile din spectrul luminii.

Pe măsura creșterii treptate a polarizării, urmate de apariția compușilor colorați, e posibil ca în etapa următoare decolorarea să se producă din nou. De aceasta depinde probabil și absența colorației, de exemplu la $SiBr_4$ și SiJ_4 sau prezența ei la $TiBr_4$ și TiJ_4. O creștere și mai mare a acțiunii polarizante a cationului poate duce totuși la apariția unor deformări neîntrerupte, suficient de importante pentru a determina colorația. Astfel, cu toate că CBr_4 este incoloră, CJ_4 apare colorată în roșu închis (înfățișându-se ca o substanță comparativ puțin stabilă).

33. Faptul că deformările unilaterale au o însemnătate foarte mare în apariția colorației, este vizibil în exemplul peracizilor titanului. Pe calea acționării asupra $Ti(OH)_4$ cu H_2O_2 în concentrații diferite, se pot dobândi produși succesivi de înlocuire a hidroxizilor din grupa peroxidică OOH până la $Ti(OOH)_4$. Cu acest prilej se constată că înlocuirea parțială a hidroxizilor la $Ti(OH)_4$ corespunde cu apariția colorației portocalii, iar înlocuirea tuturor hidroxizilor în grupele OOH produce din nou decolorarea.

Plecând dela analogia dintre creșterea deformărilor unilaterale și încălzire, e de prevăzut că *ridicarea temperaturii* va favoriza apariția colorației compușilor. Acest lucru se observă într'adevăr destul de des. De exemplu ZnO devine la încălzire galben. Dimpotrivă sulful, galben în condiții obișnuite prin răcire până la temperatura aerului lichid se decolorează.

Adesea colorarea compușilor este legată de topirea lor, cum se poate constata de exemplu, din datele de mai jos privitoare la compușii halogenați ai In^{3+}.

Sarea	$InCl_3$	$InBr_3$	InJ_3
Culoarea în condiții obișnuite	incol.	incol.	*galben*
Culoarea în stare de topire	*galben*	castaniu deschis	castaniu închis

Încălzirea $InCl_3$ duce deci spre o aceeași schimbare a colorației ca și înlocuirea în condiții obișnuite a Cl^- ce se deformează mai greu, prin J^- ce se deformează mai ușor. Un exemplu potrivit al unui caz opus îl prezintă $CoCl_2$. Colorația albastră a acestei sări trece, prin răcire cu aer lichid, într'o culoare roșcată caracteristică, în condițiile obișnuite, pentru CoF_2.

34. In unele cazuri, colorația apare numai la temperaturi superioare punctului de topire. De exemplu : KSCN, care se topește la 177°, se colorează la aproape 430° în albastru, iar la răcire se decolorează din nou.

35. Pe lângă apariția colorației la compușii incolori, se observă adesea și o schimbare a colorației, prin încălzire, la corpurile colorate. In cazurile când astfel de schimbări sunt legate de noi modificări polimorfe, ele au loc la temperaturi bine stabilite (puncte de trecere). Ca exemple pot servi compușii din tabela ce urmează :

Compușii	$Ag_2[HgJ_4]$	$Cu_2[HgJ_4]$	SbJ_3	HgJ_2	TlJ
Culoarea în condiții obișnuite	galben străl.	roșu	roșu	roșu	galben
Punct de trecere (°C)	35	71	114	127	168
Culoarea la încălzire	portoc.-roșu	castan.-negr.	verde-gălbui	galben	roșu

Uneori substanțele își vor schimba prin încălzire treptat culoarea, trecând printr'o întreagă serie de culori și nuanțe intermediare. De exemplu, la SmJ_3, între temperatura obișnuită și 700°, avem următoarele tranziții : galben-portocaliu-roșu-castaniu-negru.

Schimbarea culorii unor substanțe prin variații de temperatură, poate folosi la prepararea din astfel de substanțe a unor vopsele care să servească drept termoindicatoare. Acestea se aplică uneori la colorarea unei aparaturi chimice, de asemenea și în alte cazuri (de exemplu pentru fabricarea unor substanțe explozive), când e important să se observe momentul când trebue evitată supraîncălzirea.

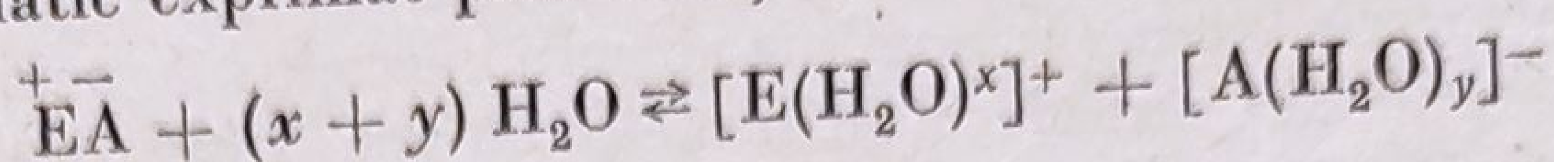
Apariția colorației poate fi uneori pusă în legătură și cu *solubilitatea* substanței. De exemplu, anhidridele CuF_2 și $CuSO_4$ sunt incolore. Soluțiile și hidrații lor cristalini au o culoare albastră caracteristică pentru ionul $Cu^{\cdot\cdot}$ al hidratului. Apariția culorii se explică aci probabil prin înlocuirea ionilor greu deformabili F^- sau SO_4^{2+} din directă înconjurare a Cu^{2+} puternic polarizat, de către moleculele ușor deformabile ale apei. La moleculele și mai ușor deformabile ale amoniacului (în soluțiile amoniacale ale sărurilor de cupru) are loc o treptată intensificare a colorației.

In multe alte cazuri se observă fenomenul opus : dispariția colorației prin disolvare. De exemplu : PbJ_2 în stare solidă este de culoare galbenă-aurie, soluția ei însă e incoloră. Aci disolvarea este legată de înlocuirea ionilor de J^- ușor deformabili prin molecula de apă H_2O mult mai greu deformabilă, într'o înconjurare directă a Pb^{2+} ceea ce determină dispariția colorației. Din cele expuse rezultă că după culoarea substanței solide nu se poate întotdeauna deduce culoarea soluției sale și invers.

36. Uneori schimbarea colorației poate să aibă loc și fără descompunerea substanței în ioni. De exemplu, la disolvarea HgJ_2, roșu aprins, în eter, obținem o soluție incoloră,

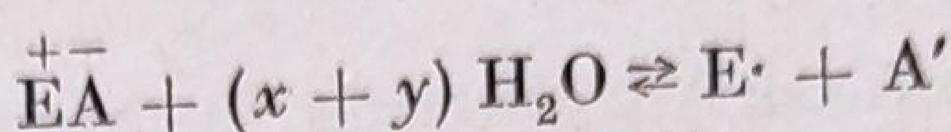
a cărei examinare (după punctul de fierbere), dovedește că ea conține HgJ_2 sub formă de molecule nedisociabile. Cauza dispariției colorației arată în acest caz o probabilă scădere a deformării unilaterale, ca o consecință a formării compușilor solvatați [din grupa HgJ_2 (eter)x]. In legătură cu aceasta, cauza distribuirii câmpului de forță a ionului polarizat asupra unui număr mai mare de particule deformate, va slăbi deformarea fiecăreia din ele, ceea ce va produce o dispariție a colorației. In sprijinul acestei afirmații vine absența colorației ionului $[HgJ_4]^{2-}$

In legătură cu soluțiile de săruri tipice, procesul *disocierii electrolitice* poate fi schematic exprimat prin ecuația :



$$\overset{+}{E}\overset{-}{A} + (x + y)\, H_2O \rightleftarrows [E(H_2O)^x]^+ + [A(H_2O)_y]^-$$

sau



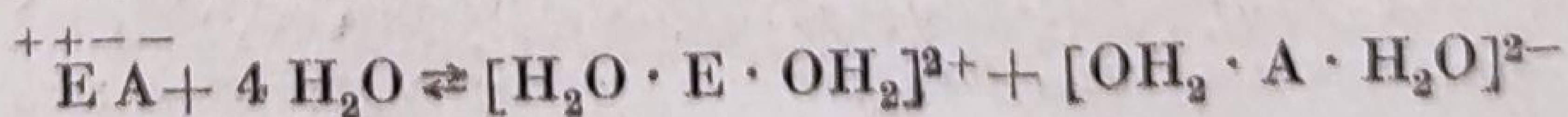
$$\overset{+}{E}\overset{-}{A} + (x + y)\, H_2O \rightleftarrows E^{\cdot} + A'$$

E· și A′ reprezintă ionii respectivi, *hidratați*. Deoarece acest proces este reversibil, echilibrul lui va fi puternic influențat de *concentrația* moleculelor apei din jurul ionului dat, pe de o parte și a ionilor cu semnul opus, pe de altă parte. Prin creșterea celei dintâi și concomitent prin scăderea ultimei, prin diluarea soluției se produce deplasarea în aceste condiții a echilibrului spre dreapta, adică o creștere a gradului de disociere a sării.

Pe lângă concentrație, în legătură cu stabilitatea echilibrului de disociere, urmează să se manifeste și un alt fapt : *polarizarea reciprocă* a ionilor sării. Cu cât această polarizare este mai mare, cu atât va fi mai puternică atracția reciprocă a ionilor și mai slabă acțiunea polarizantă a fiecăruia din ei asupra moleculei de apă (doarece dipolii ce apar la polarizare acționează asupra moleculelor apei invers față de sarcinile proprii ale ionilor, fig. 368, B). Prezența în moleculă a deformărilor unilaterale trebue deci să favorizeze existența ei în stări nedisociate.

După cum s'a arătat mai sus prezența deformărilor unilaterale puternice este mai caracteristică pentru sărurile cationilor voluminoși cu sarcina mică și 18 electroni, precum și pentru anionii ușor deformabili. Influența asupra disocierii electrolitice a polarizării reciproce a ionilor trebue deci să se observe mai ales la aceștia. Intr'adevăr, în toate cazurile când sărurile analizate sunt suficient de solubile în apă, gradul lor de disociere este scăzut în comparație cu sărurile de acelaşi tip. Aşa, $CdCl_2$ disociază mult mai puțin decât ar corespunde tipului MX_2, iar la trecerea spre $CdBr_2$ și apoi spre CdJ_2 se produce treptat o micșorare a gradului de disociere. Mai puternic sunt disociate sărurile corespunzătoare ale Hg^{2+}. De exemplu, gradul disocierii $HgCl_2$ chiar în soluții extrem de diluate, nu depășește 0,5%. Dimpotrivă, sărurile acelorași cationi cu anionii greu deformabili (ClO_4^- F^-, NO_3^-) sunt normal disociate.

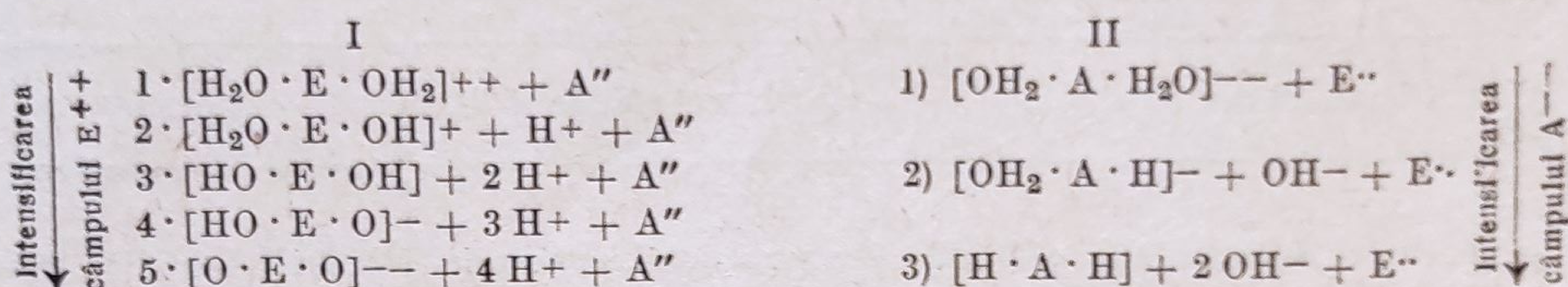
Extrem de caracteristică pentru majoritatea sărurilor normal disociabile este, într'o măsură sau alta, *hidroliza* precumpănitoare în soluțiile apoase. Dependența acestui fenomen de acțiunile de polarizare poate fi mai bine urmărită, dacă vom pleca dela formarea inițială prin disociere a ionilor hidratați. Ca exemplu luăm compușii ce disociază după schema de mai jos (spre simplificare vom admite că fiecare ion este hidratat numai de către două molecule de apă) :



$$\overset{++}{E}\overset{--}{A} + 4\, H_2O \rightleftarrows [H_2O \cdot E \cdot OH_2]^{2+} + [OH_2 \cdot A \cdot H_2O]^{2-}$$

In cazul că acţiunea polarizatoare a ambilor ioni — E^{2+} şi A^{2-} nu este mare, atunci nu vor avea loc nici schimbări substanţiale între moleculele de apă atrase de aceştia. Creşterea acţiunii polarizante va fi dimpotrivă însoţită de o deformare crescândă a acestor molecule, iar la un moment dat se va produce în componenţa lor o scindare. Particulele de sarcină opusă ionului vor rămâne strâns legate de acesta, iar restul vor fi „expulzate".

Rezultatele unei astfel de creşteri succesive a acţiunii polarizante a fiecăruia din ioni sunt arătate mai jos:



Cazul I se referă la disolvarea sărurilor cu bazicitate slabă, cazul II la sărurile cu aciditate slabă. Dacă nu ne oprim la ionii bivalenţi luaţi convenţional, atunci pentru fiecare etapă din ambele scheme vom putea alege exemple de combinaţii ale căror hidrolize merg tocmai până la acea etapă. Astfel la cazul I mai complicat, avem:

1) Practic, hidroliza nu are loc, $BaCl_2$, KNO_3, etc.

2) Hidroliza merge până la formarea sărurilor bazice, în majoritatea cazurilor.

3) Hidroliza merge până la hidroxizii E-$TiCl_4$

4-5) Hidroliza merge până la formarea acizilor liberi — diferite anhidride halogenate, PCl_3 şi PCl_5, de exemplu.

Astfel de hidrolize ale sărurilor uşor solubile şi normal disociabile trebue să crească pe măsura intensificării acţiunii polarizante a fiecăruia dintre ionii ei. In special polarizarea unui ion dat va fi cu atât mai deplină, cu cât sarcina cationului va fi mai mare şi raza lui mai mică. La sarcină egală şi rază apropiată, hidroliza sărurilor cationilor cu 18 electroni şi păturile necompletate trebue să fie mult mai mare decât la cationii cu stratul exterior de 8 electroni. Aceste concluzii sunt confirmate de experienţă.

37. Insemnătatea structurii păturii exterioare electronice se caracterizează prin datele de mai jos, privind disocierea ionilor hidrataţi a unor elemente trivalente corespunzătoare schemei:

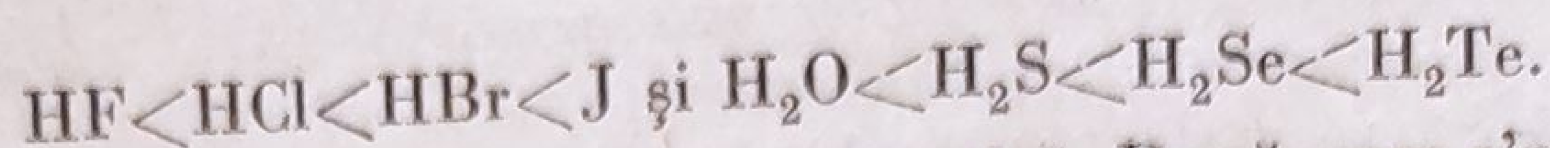
$$[E(OH_2)_6]^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows [E(OH_2)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

E	Al	Cr	Fe
Raza E^{3+}	0,57	0,64	0,67 Å
Constanta de disociere	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$

După cum se vede din aceste date, acţiunea polarizantă a ionilor Cr^{3+} şi Fe^{3+} cu păturile exterioare necompletate, se manifestă mai puternic decât la ionul Al^{3+} deşi ultimul are o rază mai mică.

Din schema II de mai sus rezultă că aciditatea este cu atât mai *slabă*, cu cât e mai *puternică* acţiunea polarizantă a anionului A (sau la o structură complexă a ultimului, a acelei părţi a anionului care e în stare să capteze ionul H^+).

Pentru anionii elementari aceasta rezultă clar din schimbarea acidităţii după relaţia



$$HF < HCl < HBr < J \text{ şi } H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te.$$

Cazul I cere o cercetare mai amănunţită. După cum s'a arătat mai înainte (V, § 5), proprietăţile chimice ale hidroxizilor EOH depind în foarte mare măsură de puterea câmpului E. Caracterul general al acestei dependenţe este clar vizibil din comparaţia de mai jos, care cuprinde de asemenea şi schemele formaţiei diferiţilor EOH din oxizi (exemplul grupei EO).

	Schema formaţei din oxizi	Caracterul chimic al EOH	Exemple
Creşterea puterii câmpului E ↓	$EO + \overset{+\,-}{HOH} = E^{++} + 2\,OH^-$	uşor solubil, cu proprietăţi bazice	$NaOH$, $Ba(OH)_2$
	$EO + \overset{+\,-}{HOH} = [EOH]^+ + OH^-$	greu solubil, cu proprietăţi bazice	$Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$
	$EO + \overset{+\,-}{HOH} = E[OH]_2$	greu solubil, cu proprietăţi amfotere	$Zn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$
	$EO + \overset{+\,-}{HOH} = [OEOH]^+ + H^+$	greu solubil, cu proprietăţi acide	$Si(OH)_4$, $SbO(OH)_3$
	$EO + \overset{+\,=\,+}{HOH} = [OEO]^{--} + 2H^+$	uşor solubil, cu proprietăţi acide	$AsO(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$

Deoarece puterea câmpului E se defineşte nu numai prin sarcina lui, ci şi prin raza şi structura păturilor electronice, de toţi aceşti factori va depinde şi caracterul chimic al formării de către elementul dat al hidroxizilor EOH.

La structura monotipă a păturii electronice exterioare de raza apropiată, creşterea sarcinii E este însoţită de slăbirea proprietăţilor bazice şi de mărirea acidităţii. De exemplu, în cazul razelor egale (1,06 Å) Ca^{2+}şi Y^{3+} proprietăţile bazice ale hidroxizilor se manifestă la al doilea element mult mai slab decât la primul. Pe de altă parte, la trecerea dela P^{5+} (0,34 Å) la S^{6+} (0,29 Å), caracterul acid al hidroxizilor va creşte sensibil.

La sarcină egală şi structură electronică monotip a lui E, prin slăbirea proprietăţilor bazice şi creşterea acidităţii, EOH va ajunge să-şi micşoreze *raza*. Un exemplu potrivit îl dă seria $Th^{4+} - Zr^{4+} - Ti^{4+} - Si^{4+}$ ce arată schimbarea însuşirilor EOH dela proprietăţi bazice destul de pronunţate ale hidroxidului Th^{4+} (1,10 Å), la proprietăţi acide tipice (deşi încă puţin pronunţate) la hidroxidul de siliciu Si^{4+} (0,39 Å). O schimbare analoagă a proprietăţilor EOH are loc şi în alte subgrupe ale sistemului periodic.

O extrem de mare însemnătate o are *structura păturii electronice exterioare* E. Slăbirea proprietăţilor bazice şi creşterea celor acide a EOH favorizează aci trecerea în direcţia : 8 electroni → învelişe necompletate 18 (şi 18 + 2) electroni. Astfel, proprietăţile bazice ale hidroxizilor se exprimă la Mg^{2+} (0,78 Å, 8 electroni), mai puternic decât la Ni^{2+} (0,84 Å, 16 electroni). Pe de altă parte hidroxizii Fe^{2+} (0,83 Å, 14 electroni) au numai caracter bazic, în timp ce hidroxizii Zn^{2+} (0,83 Å, 18 electroni) sunt amfoteri. Deosebirea structurii păturilor electronice exterioare este aceea care în parte determină brusca diferenţiere a proprietăţilor hidroxizilor din ambele subgrupe ale fiecărei grupe a sistemului pe-

riodic. Cu toate că pe măsura creşterii sarcinii E această diferenţiere se micşorează treptat, ea nu dispare complet nici chiar în grupa VII.

38. Cât de însemnat este rolul structurii păturii electronice exterioare se vede din comparaţiile de mai jos. De exemplu, hidroxizii Sc^{3+}(0,83 Å, 8 electroni) au numai proprietăţi bazice, în timp ce $Zn(OH)_2$ este amfoter. Schimbarea structurii păturii electronice exterioare dela 8 către 18 electroni, completează aci creşterea sarcinii pe o unitate. Pe de altă parte, de exemplu, hidroxidul Al^{3+}(0,57 Å, 8 electroni) are proprietăţile apropiate de cele ale hidroxidului In^{3+}(0,74 Å, 18 electroni). La o diferenţă mai mică a razelor, completarea lor se produce prin schimbarea structurii păturii electronice exterioare. Astfel $Mg(OH)_2$ are numai caracterul bazic, iar $Zn(OH)_2$ este amfoter. Proprietăţile acide ale hidroxidului Ga^{3+}(0,62 Å, 18 electroni), se manifestă mai puternic decât la $Al(OH)_3$, etc.

39. Acţiunea reciprocă a oxizilor insolubili în apă, cu acizi şi cu alcali, poate fi comparativ exprimată astfel :



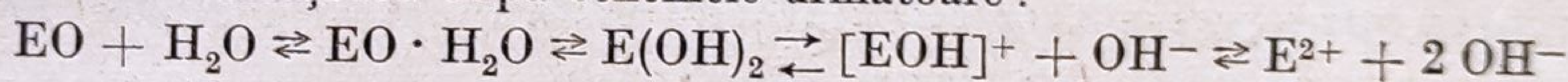
$$EO + H^+ \rightarrow [EOH^+] \quad \text{şi} \quad [EOH]^+ + H^+ \rightarrow [E \cdot OH_2]^{++}$$
$$OE + OH^- \rightarrow [OEOH]^- \quad \text{şi} \quad [OEOH]^- + OH^- \rightarrow [OEO]^{--} + H_2O.$$

Din aceste scheme se vede că desfăşurarea proceselor ce se manifestă în ambele cazuri, este cu totul diferită.

Primul din acestea constă de fapt în pătrunderea treptată a H^+ în ionul O^{2-}, determinând transformarea moleculei de oxid în ionul de hidrat al $E^{\cdot\cdot}$ şi prin aceasta disolvarea ei. Insă o astfel de pătrundere trebue să fie cu atât mai greoaie, cu cât ionul O^{2-} e mai puternic polarizat (fig. 368, *B*). De aceea ne putem aştepta ca pe măsura creşterii acţiunii polarizatoare a cationilor, oxizii rezultaţi să fie tot mai greu solubili în acizi. Intr'adevăr astfel de oxizi ca Al_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2, etc. sunt aproape insolubili în acizi.

Dimpotrivă, solubilitatea în alcali este condiţionată de ataşarea OH^- la ionul E^{2-} prin succesiva înlocuire a H^+. Cu cât e mai puternică acţiunea polarizantă a E^{2+} şi mai mare concentrarea OH^-, cu atât, desigur, această solubilizare va trebui să se facă mai uşor. Indeosebi se creează condiţii favorabile prin topirea cu alcali, ceea ce foloseşte de obiceiu la trecerea în stare de soluţie a unor oxizi ca SnO_2, SiO_2 etc.

In sensul celor expuse mai sus, formarea *hidroxizilor metalului tipic* din oxizii lui se desfăşoară după schemele următoare :



$$EO + H_2O \rightleftarrows EO \cdot H_2O \rightleftarrows E(OH)_2 \rightleftarrows [EOH]^+ + OH^- \rightleftarrows E^{2+} + 2\,OH^-$$

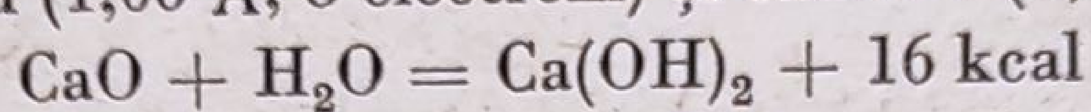
adică este determinată de polarizarea moleculelor de apă de către *ionul* O^{2-}. Deoarece deformarea proprie a O^{2-} de către cationi slăbeşte acţiunea lui polarizantă asupra apei, formarea hidroxizilor metalici din oxizii lor întâmpină greutăţi pe măsura întăririi acţiunii polarizante a cationului, iar eliberarea apei de hidroxizi, dimpotrivă, devine mai uşoară. Intr'adevăr, experienţa arată că *stabilitatea termică* a hidroxizilor cationului cu 8 electroni este întotdeauna cu atât mai mare, cu cât acţiunea polarizantă a cationului cu 18 electroni de aceeaşi sarcină şi rază apropiată este mai puternică. De exemplu : NaOH fierbe la 1388° fără a se descompune, pe când AgOH se descompune dela sine în Ag_2O şi H_2O la temperatura obişnuită.

In şirul cationilor cu 8 electroni de aceeaşi construcţie, stabilitatea EOH se schimbă uniform, micşorându-se odată cu creşterea sarcinii cationului şi scăderea razei lui. Astfel, hidroxizii metalelor alcalino-pământoase eliberează prin încălzire apa mai uşor decât hidroxizii alcalilor corespunzători, etc. In subgrupele sistemului periodic, stabilitatea termică a EOH la trecerea de sus în jos creşte repede ; aceasta se vede, de exemplu, din compararea temperaturilor de mai jos, la care presiunea vaporilor de apă ce se formează prin descompunere

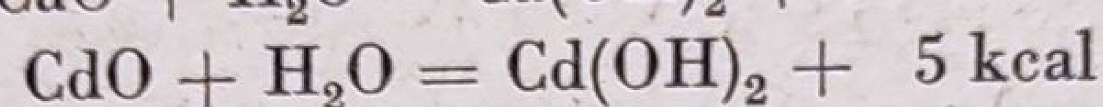
după schema $E(OH)_2 = EO + H_2O$ asupra hidroxizilor metalelor alcalino-pământoase devine egală cu 760 mm:

E++	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
Raza (Å) . . .	0,78	1,06	1,27	1,43
Temperatura (°C)	160	547	778	898

In cazul cationilor cu 18 electroni, chestiunea se prezintă mai complicat, deoarece aci începe să aibă un rol important deformabilitatea proprie a cationului, care este cu atât mai mare, cu cât este mai mică sarcina şi mai mare raza. Prin faptul apariţiei unui efect complementar de polarizare, determinat de deformare (fig. 368), polarizarea generală atât a ionului O^{2-} cât şi chiar a cationului apare destul de însemnată, ceea ce în sensul celor arătate duce spre slăbirea câmpurilor exterioare. Ca rezultat avem aci o scădere bruscă a stabilităţii hidroxizilor la cationii cu 18 electroni, în comparaţie cu cei corespunzători, cu 8 electroni. Ca exemplu se pot lua datele de mai jos, bazate pe energia hidratării oxizilor de calciu (1,06 Å, 8 electroni) şi cadmiu (1,03 Å, 18 electroni):



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 16 \text{ kcal}$$

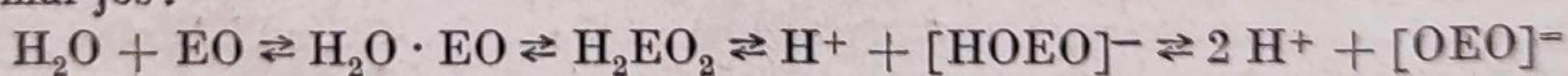


$$CdO + H_2O = Cd(OH)_2 + 5 \text{ kcal}$$

Deformabilitatea proprie a cationilor cu 18 electroni creşte repede, paralel cu scăderea sarcinii lor şi mărirea razei. Pe de altă parte, la acţiunea lor reciprocă cu ioni uşor deformabili, cum este O^{2-} se evidenţiază în deosebi rolul efectului complementar de polarizare. De aceea regularitatea observată la cationii cu 8 electroni este aci contrazisă. Prin mărirea sarcinii cationului şi micşorarea razei lui, stabilitatea hidroxizilor metalici creşte. Astfel hidroxizii Cu^+ şi analogii lor se arată mai puţin stabili decât hidroxizii elementelor respective ale subgrupei zincului, etc. Pe de altă parte, prin trecerea de sus în jos în subgrupa sistemului periodic, stabilitatea hidroxizilor descreşte. In general deci, cea mai mică stabilitate o au probabil hidroxizii cationilor cu 18 electroni ca: CuOH, AgOH, AuOH, $Hg(OH)_2$, $Tl(OH)_3$ şi $Pb(OH)_4$. Intr'adevăr, din cauza uşurinţii cu care separă apa, majoritatea lor nu poate fi obţinută în stare liberă.

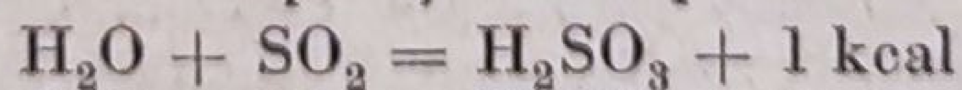
40. O imagine clară cu privire la însemnătatea deformabilităţii proprii a cationului pentru stabilitatea hidroxizilor, ne-o dă comparaţia Cu^+ şi Cu^{2+}. Luăm ca de sine stătătoare puterea câmpului celui de al doilea cation mult mai mare decât a primului (sarcină mai mare, rază mai mică). Deci, fără a ţine seama de influenţa deformării proprii a cationului, ar urma ca $Cu(OH)_2$ să elibereze mai uşor apa decât CuOH. Pe de altă parte, deformabilitatea proprie şi, în legătură cu aceasta, efectul complementar de polarizare din molecula oxidului, trebue să fie mult mai importantă în cazul Cu^+. Deci din acest punct de vedere trebue să fie mai puţin stabil hidratul protoxidului de cupru. Intr'adevăr, fenomenul se desfăşoară în felul acesta.

In contrast cu hidroxizii metalelor, formarea acizilor este legată de polarizarea moleculei apei de către ionul E al oxidului acid, precum rezultă din schema de mai jos:



$$H_2O + EO \rightleftarrows H_2O \cdot EO \rightleftarrows H_2EO_2 \rightleftarrows H^+ + [HOEO]^- \rightleftarrows 2\,H^+ + [OEO]^=$$

Mersul procesului trebue aci definit prin acţiunea polarizantă redusă şi sarcina de obicei mare a ionului E. Felul cum se manifestă creşterea valenţei sale se constată din următoarea comparaţie exemplificatoare a căldurilor de hidratare:



$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3 + 1 \text{ kcal}$$



$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4 + 19 \text{ kcal}$$

Ținând seamă de faptul că pe măsura creșterii sarcinii cationului deformabilitatea lui proprie (și împreună cu ea și efectul complementar de polarizare) descrește repede, putem prevedea în cazul acesta pentru E cu 8 și 18 electroni prezența unor regularități identice.

Polarizarea moleculelor apei de către ionul E se manifestă în *orientare* și apoi în *deformare*. Dacă primul factor ar avea o însemnătate deosebită, numărul moleculelor apei polarizate cu ionul E ar trebui să fie cu atât mai mare, cu cât sarcina ar fi și ea mai mare. Prin analogie cu hidroxizii metalici, s'ar putea aștepta în cazul acesta ca elementele penta — hexa — și heptavalente să dea hidroxizi de compoziții respective $E(OH)_5$, $E(OH)_6$ și $E(OH)_7$ având însă însușiri acide slabe. Dimpotrivă, în acțiunea predominantă a termenului al doilea, numărul moleculelor de apă atrase ar urma să fie minimal, iar deformarea lor și deci și aciditatea EOH extrem de pronunțată.

S'a arătat mai sus că pe măsura creșterii puterii câmpului polarizant, rolul principal în polarizarea generală trece treptat dela efectul de orientare spre cel de deformare. Insă acțiunea polarizantă a E este cu atât mai puternică, cu cât sarcina acestuia e mai mare (și raza mai mică). De aceea, pe măsura creșterii sarcinii E (și micșorării razei acestuia), se constată în realitate o scădere a numărului moleculelor de apă, luate de oxizii acizi și, concomitent, o rapidă creștere a puterii acizilor respectivi. De exemplu, la P^{5+}, S^{6+} și Cl^{7+}, în loc de $P(OH)_5$, $S(OH)_6$ și $Cl(OH)_7$, avem compoziția acizilor corespunzători formulelor $PO(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$ și $ClO_3(OH)$, cu o creștere mai mare a tăriei lor în acest șir.

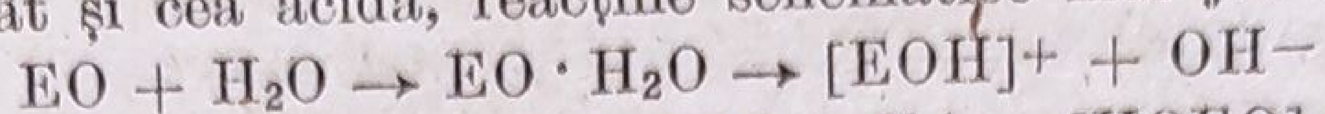
Influența micșorării *razei* la E se manifestă prin schimbarea proprietăților hidroxizilor la trecerea în subgrupele V, VI și VII din grupele sistemului periodic de jos în sus. De pildă, în cazul Nb^{5+} (0,69 Å) mai predomină partea de orientare a polarizării și hidroxizii au caracterul unui gel, oxidul alipind un număr mai mare de molecule de apă și având foarte slabe proprietăți acide. Dimpotrivă, în cazul P^{5+} (0,34 Å), preponderența o are partea deformatoare a polarizării, iar hidroxidul său (H_3PO_4) se caracterizează printr'o redusă adiție chimică de molecule de apă și prin proprietăți acide foarte pronunțate. O situație analoagă o găsim și la subgrupele ionilor cu 18 electroni, creșterea sarcinii și micșorarea razei lui E fiind însoțită de micșorarea numărului moleculelor de apă luate de oxizi și de creșterea puterii acizilor respectivi. Foarte interesant este saltul între telur și seleniu: în timp ce acidul selenic are compoziția H_2SeO_4, iar ca tărie este asemănător cu acidul sulfuric, acidul teluric corespunde formulei H_6TeO_6 și se prezintă ca un acid foarte slab. Hexabazicitatea lui se dovedește prin existența unor săruri ca de, exemplu, Ag_6TeO_6 și Hg_3TeO_6.

41. Cauza directă a scăderii acidității hidroxizilor pe măsura creșterii hidratației atomului central, constă în slăbirea acțiunii polarizante asupra fiecărei molecule de apă de adiție ca o consecință a creșterii numărului lor. Pentru cazul unuia și aceluiași element lucrul acesta apare evident. De exemplu la derivații reniului, în timp ce $HReO_4$ este puternic disociat, H_3ReO_5 se manifestă ca un acid mult mai slab decât cel carbonic.

42. In soluțiile diluate ale sărurilor, atât cationul cât și anionul, sunt hidratați printr'un număr mai mare de molecule de apă decât în situația precedentă, ceea ce duce la slăbirea deformării fiecăruia dintre ei. Deosebirea dintre acțiunea polarizantă a fiecăruia dintre ioni apare de aceea mai mult sau mai puțin clarificată. De exemplu soluțiile diluate de LiJ și CsF dau reacții neutre cu turnesolul, cu toate că acțiunea polarizantă a Li^+ e mai mare decât a J^-, iar acțiunea polarizantă a Cs^+ mai slabă decât a F^-.

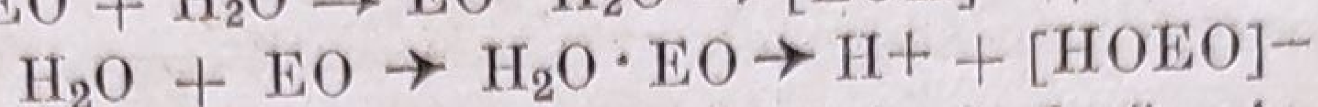
Pe măsura creșterii concentrației soluțiilor, se produce o scădere a numărului moleculelor de apă, ce hidratează ionii și aceasta este însoțită de mărirea deformării fiecăruia dintre ioni. Proprietățile specifice ale ionilor încep în acest caz să se manifeste mult mai puternic și soluțiile destul de concentrate ale LiJ arată clar o reacție acidă, pe când soluțiile CsF una alcalină. Printre celelalte săruri ale halogenurilor metalelor alcaline, o reacție acidă în soluții concentrate o au de asemenea LiBr, LiCl și NaJ, iar reacții alcaline RbF și KF.

43. Deoarece la hidrații *amfoteri* EOH sunt posibile, în aceeași măsură oarecum și disocierea bazică cât și cea acidă, reacțiile schematice mai jos arătate



$$EO + H_2O \rightarrow EO \cdot H_2O \rightarrow [EOH]^+ + OH^-$$

și



$$H_2O + EO \rightarrow H_2O \cdot EO \rightarrow H^+ + [HOEO]^-$$

trebue să fie deci apropiate după felul cum se desfășoară. Insă prima dintre acestea este bazată pe polarizarea moleculei de apă de către ionul O^{2-}, iar a doua pe polarizarea moleculei de apă de către ionul E^{2+} De aceea s'ar părea că proprietățile amfotere trebue să apară atunci, când ionii O^{2-} și E^{2+} sunt apropiați în ceea ce privește acțiunea lor polarizantă.

In această privință cel mai apropiat de O^{2-} (8 electroni, 1,32 Å) este ionul Sr^{2+} (8 electroni, 1,27 Å). Totuși SrO formează un hidrat cu caracter specific de bază. Ionul O^{2-} polarizează deci molecula apei mult mai puternic decât Sr^{2+}. Aproximativ identic în ceea ce privește rezultatele polarizării, însă puternic polarizant, este de exemplu Zn^{2+} (18 electroni, 0,83 Å). Astfel experiența ne arată că proprietățile amfotere ale hidroxizilor se observă numai atunci, când ionul E în oxizi polarizează mult mai puternic decât ionul O^{2-}.

Această contradicție aparentă se explică ușor, dacă ținem seamă de situația dipolului din molecula apei. Deoarece acesta, față de centrul moleculei, este deplasat către margine de către capătul pozitiv, e natural ca acțiunea polarizantă egală a anionului și cationului (de exemplu O^{2-} și Sr^{2+}) și polarizarea generală a moleculei de apă să apară la primul mult mai puternică decât la cel de al doilea. Pentru uniformizarea ambelor efecte este necesar să avem cationul cu o putere de polarizare mai pronunțată decât aceea a anionului dat. Aceasta se întâmplă de exemplu în cazul ZnO.

Pentru hidroxizii EOH asemănători în structură cu ionii cu 8 electroni din grupele V, VI și VII ale sistemului periodic, schimbarea proprietăților din seria $Ta^{V} \rightarrow V^{V}$ $W^{VI} \rightarrow Cr^{VI}$ și $Re^{VII} \rightarrow Mn^{VII}$ merge foarte regulat. In toate trei cazurile se observă o creștere treptată a acidității, o micșorare a stabilității și o creștere a proprietăților acide și, în sfârșit, trecerea dela compușii incolori la cei colorați.

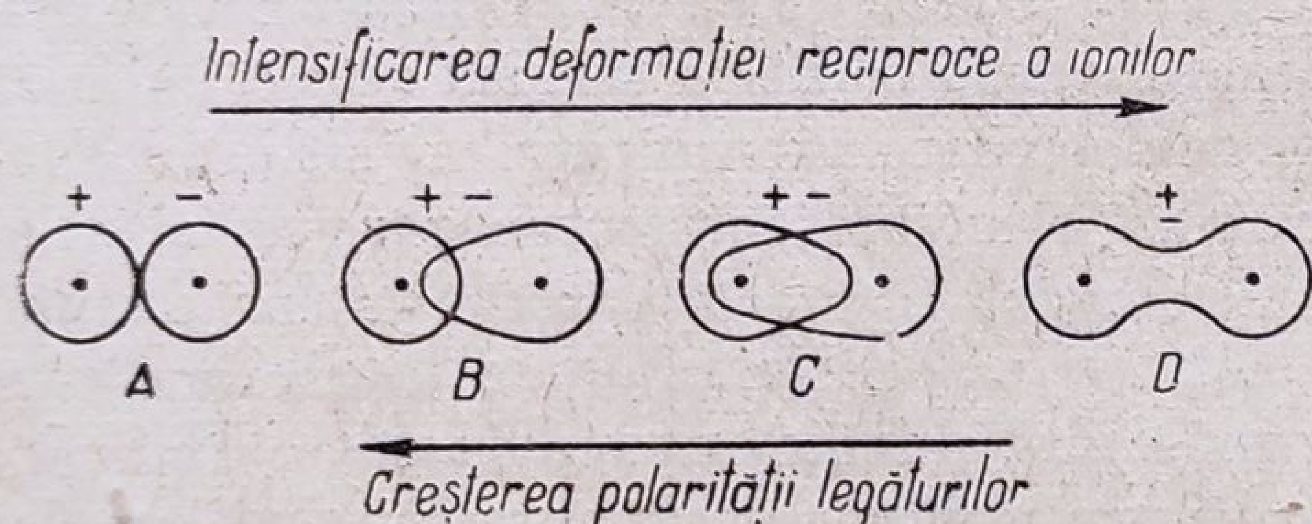


Fig. 385. — Deformarea ionilor și caracterul legăturii chimice.

In tranziția următoare dela V^{V} Cr^{VI} și Mn^{VI} către analogii acestora P^{V}, S^{VI} și Cl^{VI} se observă un salt brusc în schimbările corespunzătoare pentru EOH. Deși creșterea acidității continuă să aibă loc, se produce în același timp și o *crestere* a stabilității, cu o *slăbir* a activității oxidante, precum și *dispariția* colorației. In contrast cu corpurile colorate H_3VO_4, H_2CrO_4 și $HMnO_4$, care nu pot fi izolate în stare liberă, iar în soluții se prezintă mai mult sau mai puțin ca oxidanți puternici, H_3PO_4, H_2SO_4 și $HClO_4$ sunt incolori și suficient de stabili în stare liberă. In același timp însă, proprietățile lor oxidante sunt caracteristice numai pentru soluțiile celui din urmă (fiind mai slab redate decât la $HMnO_4$).

Acest salt brusc al proprietăților este probabil determinant pentru schimbarea esențială a *caracterului legăturilor chimice*. Dacă la radicalii VO_4^{3-} CrO_4^{2-}

și MnO_4^- mai putem socoti aceast legătură ca suficient de apropiată de aceea a ionilor, în schimb la radicalii PO_4^{3-}, SO_4^{2-} și ClO_4^-, ea are tendința nepolară. Această afirmație se confirmă în parte prin rezultatele cercetărilor optice (refracția razelor). De exemplu, proprietăț le optice al oxigenului din ClO_4^- și CO_2 se arată aproape identice (destul de apropiate de proprietățile lui în molecula O_2), ceea ce dovedește caracterul slab polarizant al acestei legături în ambele cazuri.

Schimbarea caracterului legăturii de valențe, care are loc sub acțiunea creșterii reciproce a deformării ionilor, e arătată în fig. 385. Schema *A* corespunde cazului extrem al legăturii ionice (cu completa lipsă a deformării reciproce a ionilor), schema *D* corespunde unei legături precise nepolare, schemei *B* îi putem atribui, de exemplu, ionul MnO_4^- și schemei *C*, ionul ClO_4^-.

44. După cum s'a arătat înainte (III, § 4, 4), din punct de vedere al reprezentării rezonanței, legătura intermediară între legătura atomică și aceea de tip nepolar poate fi descrisă pe temeiul suprapunerilor acestor stări extreme. Polarizarea legăturii cercetate se definește aci prin dificultatea relativă a fiecăreia în parte. Dacă ambele stări finale se caracterizează prin structuri cu unul și acelaș număr de electroni impari, atunci trecerea dintre ele poate să se desfășoare *neîntrerupt*, — în cazul contrariu numai prin *salt* (existența acestuia fiind condiționată de schimbarea numărului de perechi electronice).

45. Rezultă că una sau alta din stările finale nu apare ca absolut consolidată prin stabilitatea legăturii dintre valențe. Din cauza mișcării oscilatorii a nucleelor atomice, a ciocnirii moleculelor, a polarizării reciproce, etc., particulele izolate rămân totdeauna expuse unor schimbări temporare ale structurilor lor obișnuite mai stabile. De aceea putem presupune chiar cazul extrem, când particula unei oarecare substanțe care este cu siguranță nepolară, să se desfacă în mod temporar în ioni distincți de sarcini opuse. Desigur că numărul relativ al acestor particule va deveni din moment în moment tot mai mic. In general, caracterul de distribuire a structurilor trebue asemănat cu distribuirea vitezelor între particulele unui gaz (fig. 73); cu cât structura se va îndepărta mai mult de stabilitate, pentru o aceeași substanță (și în aceleași condiții), cu atât va fi mai mic numărul respectiv de molecule, ce vor dispune de ea pentru momentul dat. Un exemplu potrivit în legătură cu cele de mai sus ni-l dau rezultatele calculelor teoretice ale moleculei H_2, care demonstrează că chiar în această moleculă tipic nepolară, aproape 5% din energia totală a legăturii aparține stării lor de ionizare :



$\overset{+-}{HH} \leftarrow\rightarrow \overset{-+}{HH}$.

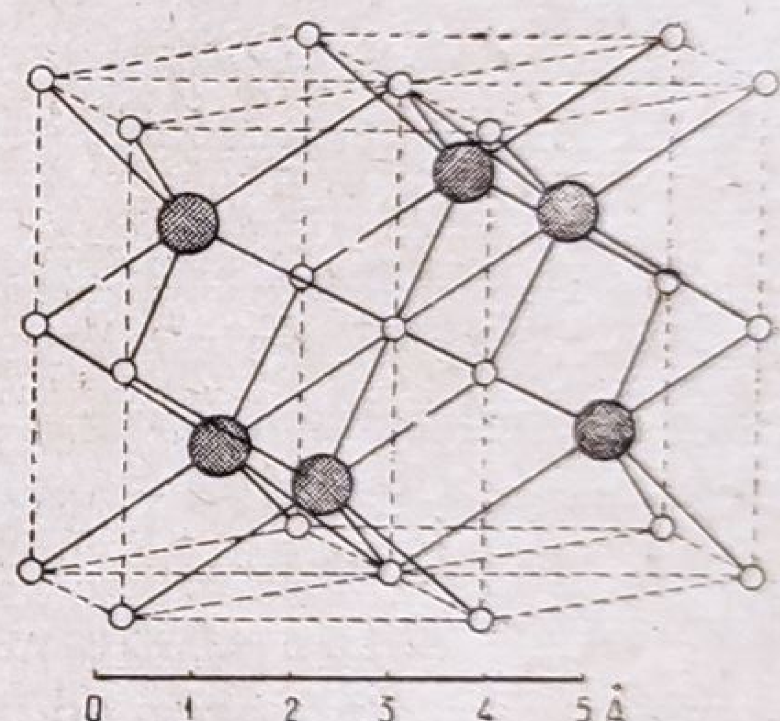


Fig. 386. — Structura cristalină a NiAs.

46. O trecere de structură a ionului în structura nepolară, schematic arătată în fig. 385, corespunde unei schimbări „normale" a caracterului legăturii chimice pe măsura măririi deformărilor reciproce din combinațiile rezultate prin unirea particulelor. Cu toate acestea, nu este singurul caz posibil. Astfel la cercetarea disocierii termice a sărurilor halogenilor, noi am văzut că intensificarea deformării unui ion prin altul poate duce la dislocarea unilaterală a electronului și la ruperea legăturii. Pe de altă parte sunt posibile (și uneori se constată) cazuri în care prin prezența deformărilor foarte puternice, orbitele unor electroni, deși aparțin „aproximativ" deopotrivă ambelor nuclee, să se arate foarte slab legate de acestea. Pe măsura creșterii deformării are loc aci o transformare a legăturii ionice într'una *metalică*. Ca exemplu poate servi relația $CuSO_4$-CuO-CuS-CuSe-CuTe, în care $CuSO_4$ reprezintă o combinație tipic ionică, CuTe un metal tipic, iar restul de elemente ale șirului formează tranziția dintre ambele stări.

47. Un alt exemplu potrivit al unei transformări de legătură ionică în metalică, il dau unele substanțe solide cu o structură cristalină, caracteristică, în parte, pentru combinațiile Ni cu As. După cum se vede din fig. 386, această structură, identică tipului NaCl,

se caracterizează prin cifra de coordinație 6; totuși distanțele dela particula dată până la particulele ce o înconjoară ale altui element, nu sunt absolut identice (4 din ele sunt mai apropiate decât celelalte două). Formarea structurii cristaline de tipul NiAs este legată de o sensibilă micșorare a distanțelor din rețea, în comparație cu suma razelor efective ale ionilor. De exemplu, în cazul FeS avem $d = 2{,}45$ Å în loc de $0{,}83 + 1{,}74 = 2{,}57$ Å.

O condiție necesară pentru formarea structurilor tipului NiAs este o prezență concomitentă, în combinațiile binare a unui număr relativ mare de anioni ușor deformabili alături de cationi caracterizați printr'un strat electronic necompletat. Un rol însemnat îl joacă de asemenea și acțiunea polarizantă a cationului (ce crește pe măsura micșorării razei lui), precum se vede din exemplul trecerii structurilor mai jos arătate:

	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
Mn^{2+} 0,1 Å	NaCl	NaCl	NaCl	NiAs
Fe^{2+} 0,83 Å	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs

Analog față de Fe^{2+} se comportă Co^{2+}(0,82 Å) și Ni^{2+} (0,78 Å) în timp ce compușii respectivi, apropiați ca raze ale cationilor de pătura exterioară completă (de exemplu Mg^{2+} — 0,78 Å și Zn^{2+} — 0,83 Å) cristalizează în rețele de tipul NaCl sau ZnS.

Trecerea dela structura NaCl spre NiAs este însoțită de schimbarea pronunțată a proprietăților cristalului. In loc de substanțe transparente sau translucide și practic rău conducătoare de electricitate, se obțin substanțe opace asemănătoare ca aspect cu metalele și care se disting printr'o bună conductibilitate electrică. Deosebit de semnificativ este faptul acesta, de exemplu, la cristalul FeS, care poate succesiv înlocui o parte din atomii fierului cu un număr egal de atomi de sulf, fără ca structura cristalului sau stabilitatea lui să se schimbe. Deși natura elementelor structurale ale rețelelor tipului NiAs nu este încă definitiv stabilită, totuși, după tipul ei, rețelele respective dau un exemplu caracteristic al trecerii legăturii ionice în aceea metalică (adică al suprapunerii concomitente a ambelor feluri de legături).

Din exemplul acizilor V^{V} Cr^{VI} și Mn^{VII}, pe de o parte, și al analogilor lor P^{V} S^{VI} Cl^{VII}, de altă parte, noi am văzut că aplicarea succesivă a fenomenelor de polarizare, fără a ține seama de perspectiva schimbării chimice, poate duce la completa denaturare a realității. Intradevăr, printr'o acțiune mecanică ar trebui, de exemplu, pe baza desfășurării proprietăților acizilor după șirul $W^{VI} \rightarrow Cr^{VI}$ să ne ateptăm ca acidul sulfuric să reprezinte o combinație extrem de nestabilă, intensiv colorată și cu excepționale însușiri oxidante, însă toate aceste trei deducții nu au nimic comun cu proprietăți e H_2SO_4.

Pe de altă parte, la analiza insușirilor unei serii de substanțe ale căror legături chimice nu au un caracter pur ionic, pornind dela acțiunea reciprocă polarizantă dintre ioni, am ajuns totuși la concluzii temeinice. Aceasta dovedește că modul de cercetare a proprietăților compușilor anorganici este în general admisibil din două puncte de vedere: Putem pleca dela atomi *neutri*, ținând seama apoi de schimbările ce apar în urma unirii lor, cum s'a văzut aceasta mai înainte (III, § 4), sau dimpotrivă putem imagina contopiri de *ioni* separați, ca apoi să ajungem la situația reală, călăuzindu-ne de fenomenul de polarizare reciprocă a lor. Folosind cea de a doua alternativă, nu putem desigur să uităm că imaginara descompunere a structurilor polare a ionilor este o denaturare temporară a adevărului, pe care o admitem conștient spre a ușura felul de cercetare a uneia sau al alteia din probleme.

VIII

26	27	28
Fe 2 14 8 2	Co 2 15 8 2	Ni 2 16 8 2
55,85	58,94	58,69
44	45	46
Ru 2 14 18 8 2	Rh 2 15 18 8 2	Pd 2 16 18 8 2
101,7	102,91	106,7
76	77	78
Os 2 14 32 18 8 2	Ir 2 15 32 18 8 2	Pt 2 16 32 18 8 2
190,2	193,1	195,23

XIV. GRUPA A OPTA A SISTEMULUI PERIODIC

Spre deosebire de alte grupe din sistemul periodic, grupa a opta nu cuprinde subgrupe de elemente care să difere mult una de alta, după structura păturii electronice. Presupunând existența a numai doi electroni în toate straturile periferice, ne putem aștepta ca tendința de a forma noi combinații să nu fie caracteristică pentru atomii în cauză. Elementele grupei a opta trebue să aibă deci numai caracter metalic.

Experiența ne arată că în complexul proprietăților lor, Fe, Co și Ni sunt destul de asemănători între ei și diferă simțitor de celelalte elemente din grupă. De aceea este rațional să cercetăm împreună Fe, Co și Ni ca elemente ale *familiei fierului*. Pe de altă parte, asemănarea existentă în ceea ce privește majoritatea proprietăților elementelor din șirul Ru-Pd și Os-Pt, îngădue trecerea lor în subgrupa metalelor *platinice* în vederea unei cercetări mai apropiate.

§ 1. **Familia fierului.** Dintre toate cele trei elemente ce formează familia fierului, numai fierul propriu zis se numără printre elementele mai mult răspândite în natură: din totalul atomilor cuprinși în scoarța pământului, fierul deține aproximativ 1,5%; cobaltul și nichelul intervin în proporții mult mai reduse, cobaltul însumând 0,001%, iar nichelul 0,003%.

1. Conținutul în Fe, Ni și parțial în Co este mult mai însemnat în interiorul pământului decât în straturile dela suprafață, lucru confirmat de rezultatele obținute prin analiza chimică a meteoriților. Deoarece aceștia sunt resturi ale corpurilor cerești, asemănătoare cu pământul, compoziția lor ne poate da unele indicații, în ceea ce privește compoziția straturilor interioare ale globului pământesc.

Meteoriții pot fi clasificați în total în două clase: meteoriții formați din piatră și cei formați din fier. Datele cu privire la primii (în % de greutate), sunt arătate mai jos, iar cele cu privire la ultimii cuprind în medie 90% Fe, 9% Ni și 0,5% Co, cu urme relativ mici de alte elemente. Precum se vede, compoziția meteoriților pietroși corespunde mai

mult straturilor exterioare ale corpurilor cerești, iar compoziția celor feroși corespunde nucleelor acestora. De aceea și nucleul pământului e probabil compus dintr'un amestec de fier și nichel.

Compoziția medie a meteoriților pietroși (%)

O	36,29	S	1,80	Na	0,65	C	0,15	Cl	0,08
Fe	23,31	Ca	1,73	Cr	0,32	P	0,11	Co	0,02
Si	18,15	Al	1,53	Mn	0,22	Ti	0,11	Cu	0.01
Mg	13,67	Ni	1,53	K	0,17	H	0,08		



Fig. 387.— Extragerea fierului în vechiul Egipt (1500 ani înainte de era noastră)

2. Nichelul a fost descoperit de către Kronstedt în anul 1751, cobaltul a fost separat și descris pentru prima oară ca un element independent de către Brandt în 1735. Omenirea din antichitate cunoștea fierul (vezi fig. 353) și l-a folosit multă vreme, precum se pare, extrăgându-l din meteoriți. Pentru a obține temperaturile înalte necesare topirii fierului din minereuri, metalurgia antică (ca și cea actuală) a utilizat aerul suflat produs pe atunci cu ajutorul foalelor de picior (fig. 387).

3. Fierul are o importanță colosală pentru biologia organismelor animale, deoarece el este catalizatorul de bază în procesul respirației. Organismul unui om adult conține aproape 3 g Fe, din care circa 75% intră în compoziția hemoglobinei. Funcțiunea fundamentală a acestei părți din fier este de a lega oxigenul molecular și de a-l trece în țesuturi. Acestea conțin la rândul lor compuși organici ai fierului, ce catalizează procesele respiratorii din celule. Dintre organele corpului, cele mai bogate în fier sunt ficatul și splina.

Rolul biologic al cobaltului și al nichelului nu a fost până acum deloc lămurit. Totuși există indicații asupra faptului că insuficiența cobaltului în regimul alimentar al vitelor cornute duce la pierderea poftei de mâncare și la încetinirea creșterii.



Fig. 388.— Schema unui furnal în acțiune

Cea mai mare parte din fierul ce se găsește în straturile superioare ale pământului, apare sub forma unor compuși ai *oxigenului*, dintre care cele mai importante minereuri industriale ale fierului sunt: *hematitul* (Fe_2O_3), *magnetitul* ($FeO \cdot Fe_2O_3$) și *limonitul* [$Fe_2O_3 \cdot 2\,Fe(OH)_3$]. In afară de acestea, cantități mari de fier se găsesc sub forma mineralului numit *siderit* ($FeCO_3$) și în compușii cu *sulful* și *arsenicul*. Cobaltul și nichelul se găsesc împreună cu ultimele două elemente (și în parte cu antimoniul) sub formă de minerale de tipul ES, EAs_2, EAsS, etc.

Aglomerări mai mari sau mai mici de minereuri de fier se întâlnesc în multe țări de pe globul pământesc. Zăcămintele de minereuri de fier din U.R.S.S. sunt concentrate într'un număr de regiuni (Ural, Crivoirog, Cherci, Cursc, etc.).

Cele mai importante zăcăminte industriale de minereuri de nichel se găsesc în U.R.S.S. și în Canada, cele de cobalt, în Noua Caledonie și Africa de Nord. Minereuri bogate în nichel se află într'un număr mare de ținuturi din U.R.S.S. (Morilisc, Pecenga, Ufalei, etc.). iar cele mai importante zăcăminte se găsesc în R.S.S. Azerbaidjan și în Urali.

Dintre elementele familiei Fe o importanță excepțională în viața și în munca omului o are însuși fierul, care este temelia întregii tehnici moderne. Pentru a scoate în evidență acest rol deosebit al fierului este suficient să indicăm faptul că producția anuală mondială de fier cuprinde aproape 100 milioane tone. Nichelul are o importanță practică mai mică, iar cobaltul una și mai redusă. Aceste două ultime elemente sunt folosite în special în diferite aliaje cu alte metale, în deosebi cu Fe.

4. Consumul mondial de fier a crescut deosebit de repede în ultimul secol, după cum se vede din datele de mai jos (în milioane tone) :

Anul	1500	1600	1700	1800	1850	1900	1940
	0,05	0,07	0,1	0,8	4,8	41,9	105,5

Prin planul pe 1950, producția de fontă în U.R.S.S. va trebui să fie de 19,5 milioane tone.

Extragerea fierului din minereurile lui se face în cuptoare speciale, verticale, cu o înălțime de peste 25 m, având învelișul interior din oțel și fiind căptușite cu cărămidă refractară. Aceste cuptoare se numesc *cuptoare înalte* (furnale). Productivitatea lor atinge 1000 tone pe zi și chiar mai mult. Fig. 388 reprezintă schema unui furnal în acțiune ; în fig. 389 e arătat mersul procesului tehnologic într'un astfel de cuptor.

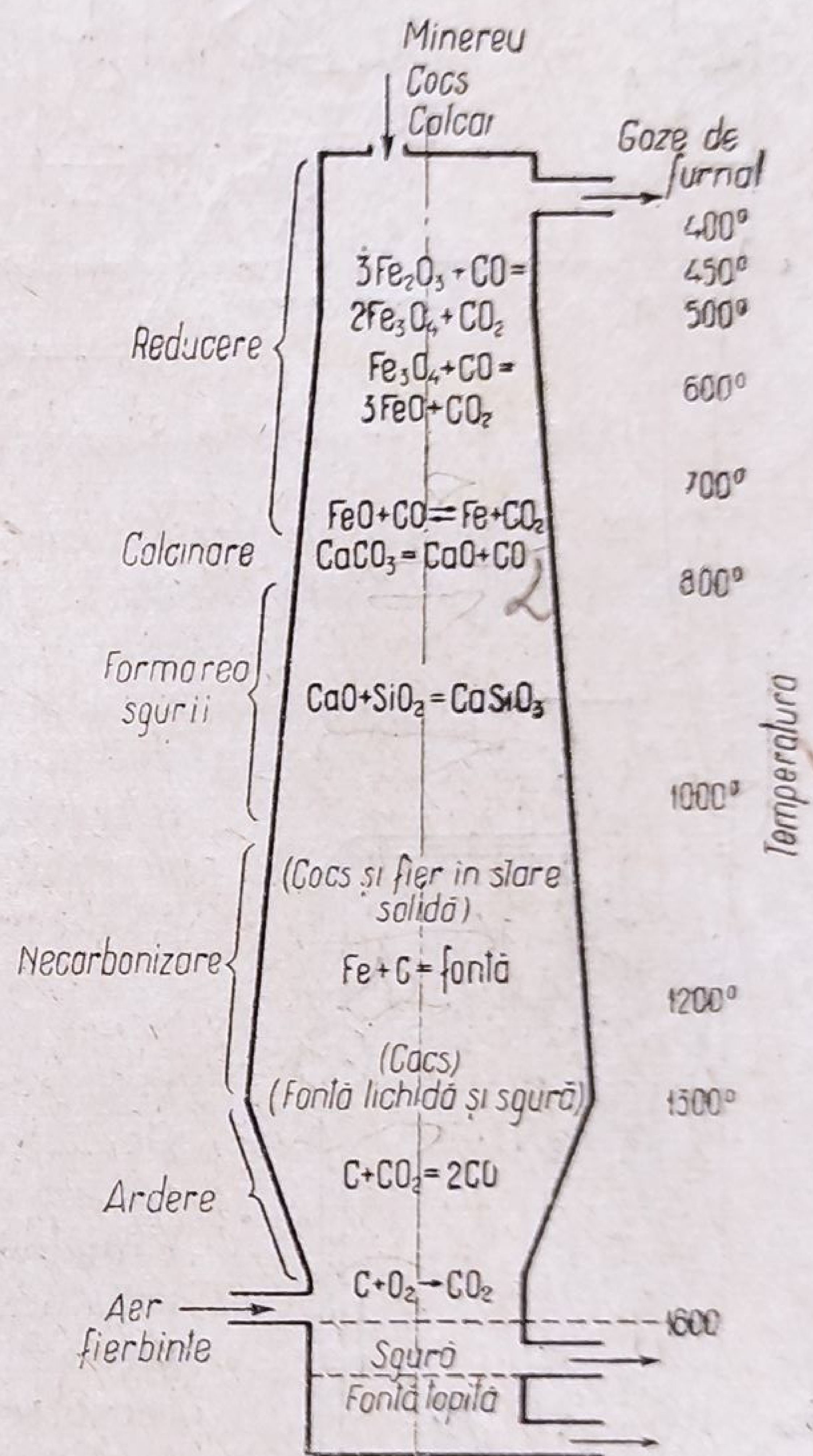


Fig. 389. — Procesul tehnologic într'un furnal

5. Prin felul cum lucrează cuptoarele înalte, ele sunt cuptoare cu acțiune continuă. Odată pus în exploatare, cuptorul înalt funcționează fără întrerupere în decursul mai multor ani. Pentru menținerea procesului, care consistă în principiu în reducerea fierului din oxizii lui prin intermediul carbonului, se introduc prin gura cuptorului în tot timpul șarje noi, adică straturi succesive de minereu, cocs și așa numiții „fondanți", (cel mai des $CaCO_3$), care sunt adausuri menite să ușureze topirea sgurii ce se formează. In partea de jos, prin gurile de aer, se suflă tot timpul în cuptor aer încălzit în prealabil în cuptoare speciale, până la 600...800° (așa numitele „cowpere"). Prin arderea cocsului, temperatura în partea de jos a cuptorului se menține la nivelul de aproximativ 1800°. Cu cât se merge mai sus, cu atât temperatura scade treptat, iar la gura cuptorului este egală cu aproximativ 400°. Metalul lichid, strâns la fundul cuptorului, cât și sgura lichidă, se scot periodic prin niște orificii speciale.

6. *Gazele* ce ies din cuptor conțin circa 25% oxid de carbon și au o capacitate calorică de aproape 750 kcal/m³. Ele se utilizează prin ardere în cowpere, pentru preîncălzirea aerului ce vine la gurile de aer. Inainte de aceasta, gazele sunt purificate de praf (în camere speciale), precum și de urmele de substanțe organice (cu ajutorul apei, în scrubere).

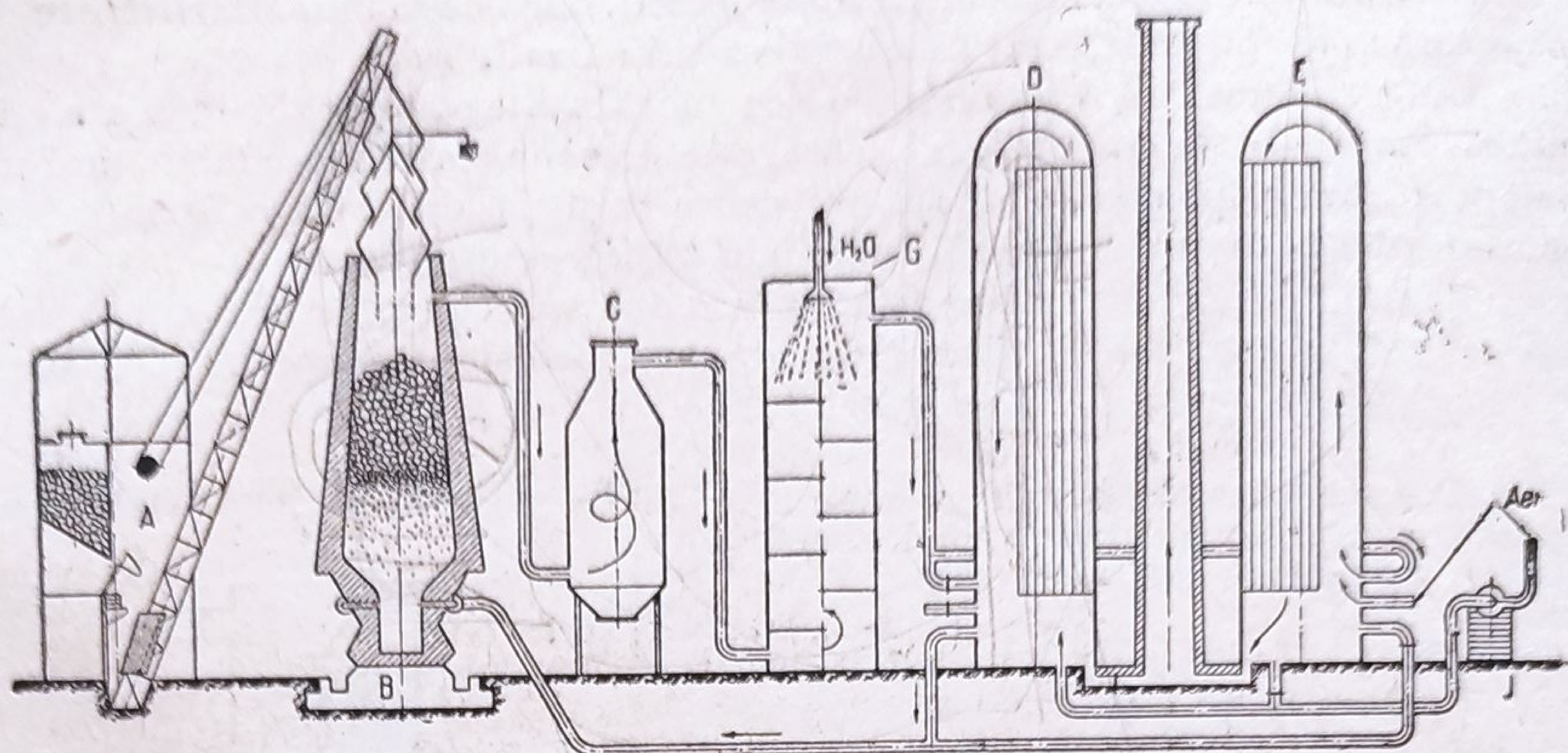


Fig. 390. — Schema unui cuptor **înalt** dintr'o uzină metalurgică.

7. In compoziția *sgurilor* din cuptoarele înalte intră în special CaO, SiO_2 și Al_2O_3. Aceste sguri sunt adeseori folosite la prepararea unui ciment (așa numitul ciment de sgură), precum și la fabricarea pietrelor artificiale de construcție. Pe lângă aceasta ele leagă uneori, din punct de vedere chimic, urmele de metale mai de preț, aflate în minereul inițial de fier. Astfel sgurile din prelucrarea minereului sunt folosite la Cherci ca o importantă materie primă pentru obținerea vanadiului și a compușilor lui.

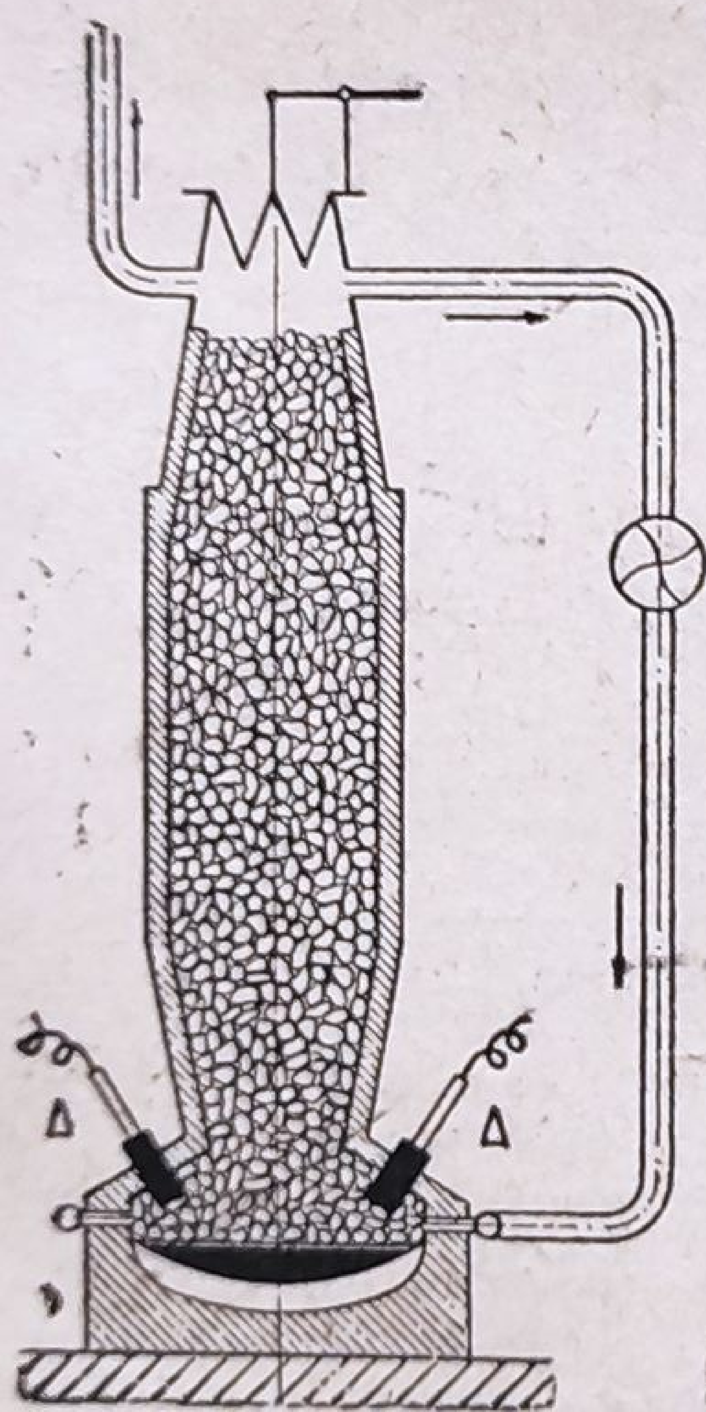


Fig. 391. — Schema unui cuptor electric.

8. Figura 390 arată schița cuptoarelor înalte dintr'o uzină metalurgică. Cu ajutorul instalației mecanice de încărcare A, cuptorul B e alimentat periodic cu noi șarje. Gazele ce rezultă în timpul procesului, după ce trec prin camera de purificare C și prin scruberul G, sunt arse în cowperul E și înfierbântă zidăria acestuia. In același timp suflătorul de aer J, după ce primește aerul încălzit în prealabil într'un alt cowper D, îl trimite la gura de aer a cuptorului înalt. După câtva timp, rolurile cowperelor E și D se schimbă: primul devine refrigerent, iar al doilea încălzitor. Fiecare cuptor înalt este de obicei deservit de mai multe cowpere.

Dacă aerul ce se utilizează pentru suflat conține un procent mai mare de oxigen decât de obicei, reîncălzirea lui devine de prisos și cowperele pot fi eliminate. Suflarea de oxigen mărește considerabil productivitatea cuptorului și îmbunătățește calitatea produselor auxiliare ale fabricației: gazul și sgura. In deosebi gazele obținute în aceste condiții, pe lângă creșterea capacității lor calorice (pe seama gazeificării cocsului), devin utilizabile la

diferite sinteze catalitice. Astfel însuși cuptorul înalt se transformă într'un grup complex, care dă concomitent produse pentru următoarele industrii : metalurgică (fontă), chimică (gazul), precum și pentru construcții (sgura).

9. Pentru extragerea fierului pur, în țările sărace în combustibil, se folosesc uneori cuptoare electrice (fig. 391), a căror încălzire până la temperaturile necesare se face cu ajutorul curentului electric ce trece prin electrozii AA. In asemenea cuptoare nu se introduce deloc aer, iar cărbunele intră doar în proporțiile necesare reducerii minereului. O parte din gazele ce se formează sunt readuse de obicei în partea de jos a cuptorului (spre a menține căldura acestuia).

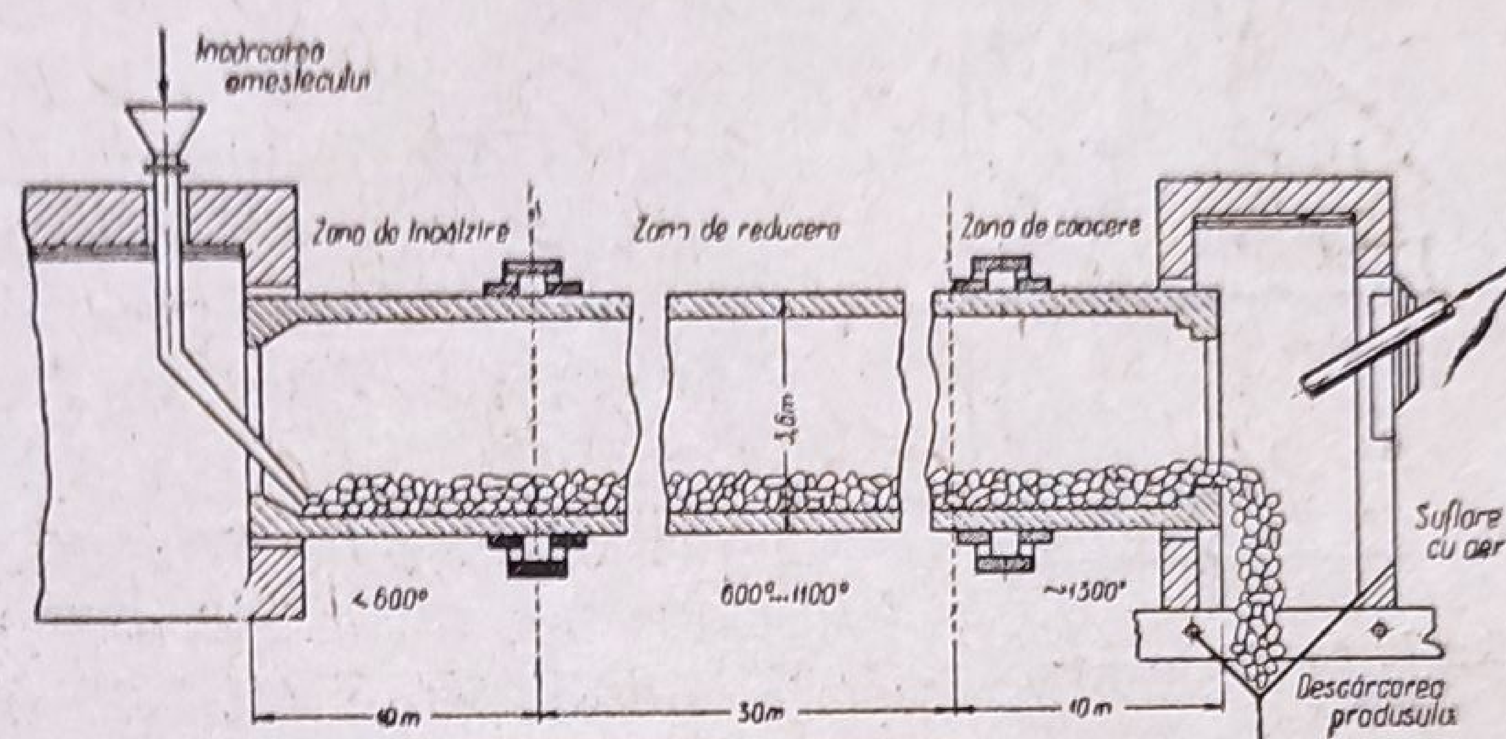


Fig. 392. — Schema cuptorului Johansen.

10. In anul 1934, Johansen a perfecționat în mod considerabil și a reintrodus în practică un procedeu antic de extragere a fierului din minereu și care se deosebește esențial de cel obișnuit la cuptorul înalt. După metoda lui Johansen, întregul proces al obținerii metalului se desfășoară într'un cuptor rotativ puțin înclinat, care seamănă în general cu cele folosite la fabricarea cimentului (fig. 392).

In cuptor se introduce continuu un amestec de minereu fărâmițat și combustibil, care apoi se încălzește treptat către ieșire, venind în parcursul lui în contact cu un curent de aer (care conține un amestec de combustibil sub formă de gaze sau praf). In tot timpul aflării în cuptor (6...8 ore) minereul este în mod succesiv supus încălzirii, reducerii și prăjirii. Deoarece produsul final nu ajunge să se topească, el reprezintă un amestec ușor de separat cu mici bucăți de sgură și deșeuri de fier, care conțin circa 95% Fe.

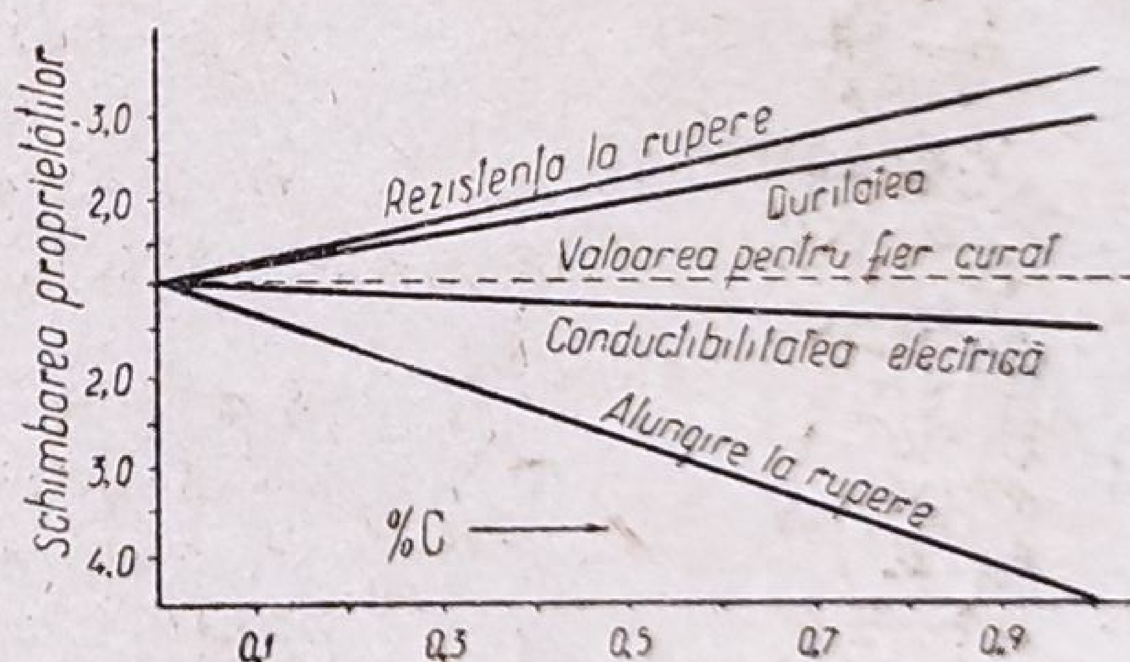


Fig. 393. — Influența adausului de carbon asupra însușirilor fierului.

Metoda Johansen este mult mai puțin exigentă decât aceea a cuptoarelor înalte, dând posibilitatea folosirii unei materii prime inferioare (minereuri relativ sărace în fier, deșeuri de pirită, sguri dela prelucrarea cuprului etc.) și combustibil ieftin (praf de cărbuni de pământ, cărbuni inferiori, etc.). Investițiile pentru instalațiile necesare acestei metode sunt de asemenea mult mai mici decât acelea ale cuptoarelor înalte. Metoda însăși se caracterizează prin simplicitate și prin producție automată, având și un randament ridicat. Metalul obținut pe această cale este uneori mai ieftin decât cel produs în cuptoare înalte.

Metalul obținut prin metoda cuptoarelor înalte reprezintă un aliaj de fier și carbon (2% și chiar mai mult), care mai conține și alte impurități, de cele mai multe ori Si, P, Mn și S. Prezența acestor elemente influențează foarte mult asupra proprietăților mecanice ale metalului. Deosebit de important este rolul carbonului (fig. 393). La un conținut de 1,7% și mai mult de C se obține *fonta* (care e de altfel produsul final al procesului din cuptoarele înalte). Intervalul de 1,7...0,2% carbon corespunde diferitelor varietăți de *oțel*, iar metalul ce conține mai puțin de 0,2% C poartă denumirea de *fier de forjă*. Fonta este dură, însă casantă, de aceea nu poate fi forjată și laminată. In tehnică e folosită în special la turnarea pieselor grele de mașini (postamente, volane, etc.). Oțelul este dur, dar totodată elastic. De aceea se folosește în toate construcțiile și piesele de mașini, unde se cere o rezistență deosebită. Fierul de forjă poate fi prelucrat ușor în mod mecanic și se deosebește de fontă și oțel prin maleabilitatea lui. Din el se fabrică tabla de fier, sârma, cuiele, etc.

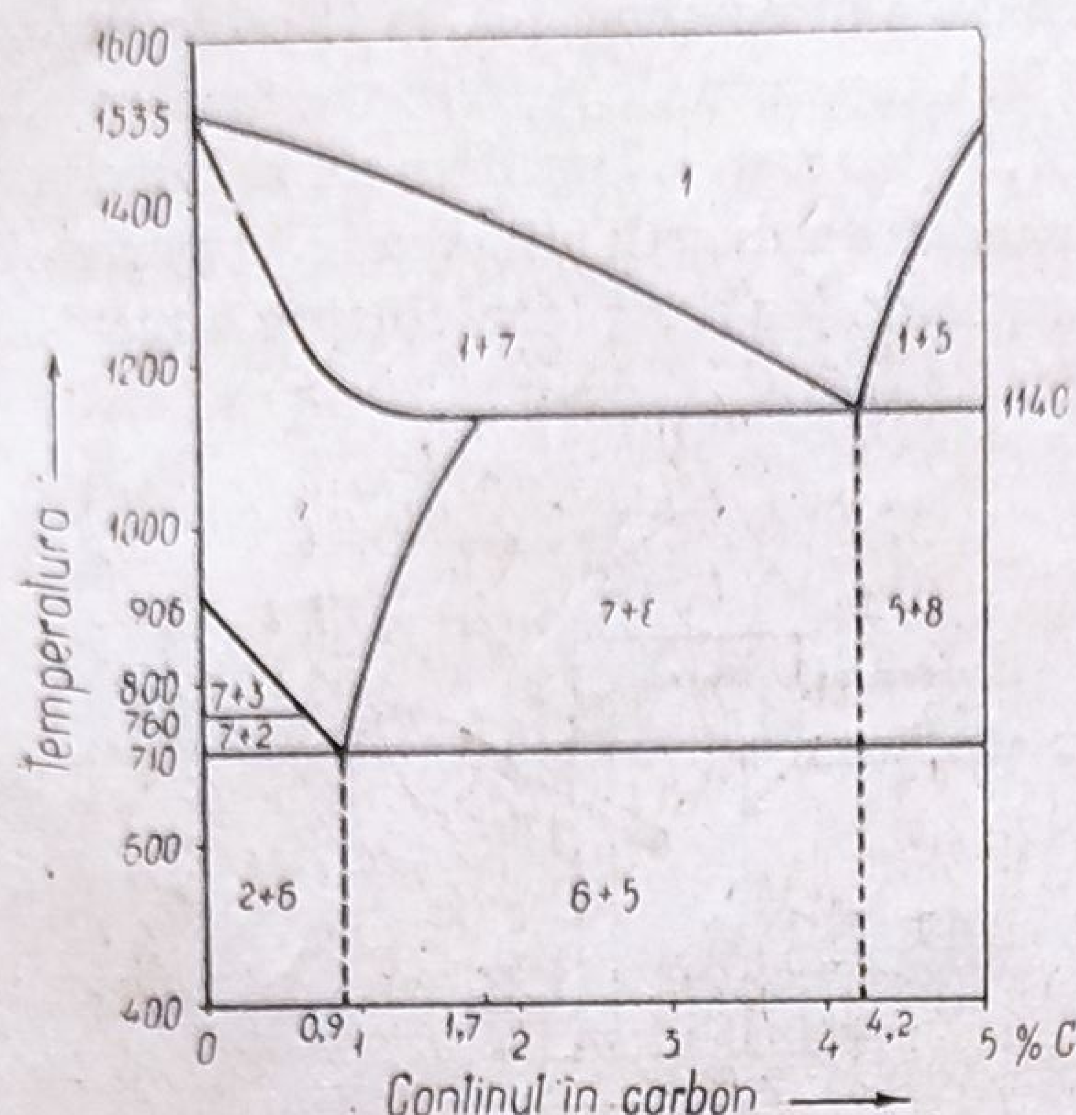


Fig. 394. — Diagrama compoziției sistemului Fe-C.

Pentru a scădea conținutul de carbon din fonta obținută în cuptoarele înalte, aceasta se topește la temperatură înaltă și se lasă să treacă un curent de aer prin ea (adăugându-se uneori oxizi de fier). Prin aceasta se determină o „ardere" a celei mai mari părți de carbon (precum și a majorității celorlalte impurități rămase), iar ca rezultat se formează oțelul sau fierul pentru forjat. Introducând în oțelul obișnuit adausuri de alte elemente, se pot obține diferite varietăți din așa numitele *oțeluri speciale* care satisfac cele mai numeroase exigențe din construcția mașinilor.

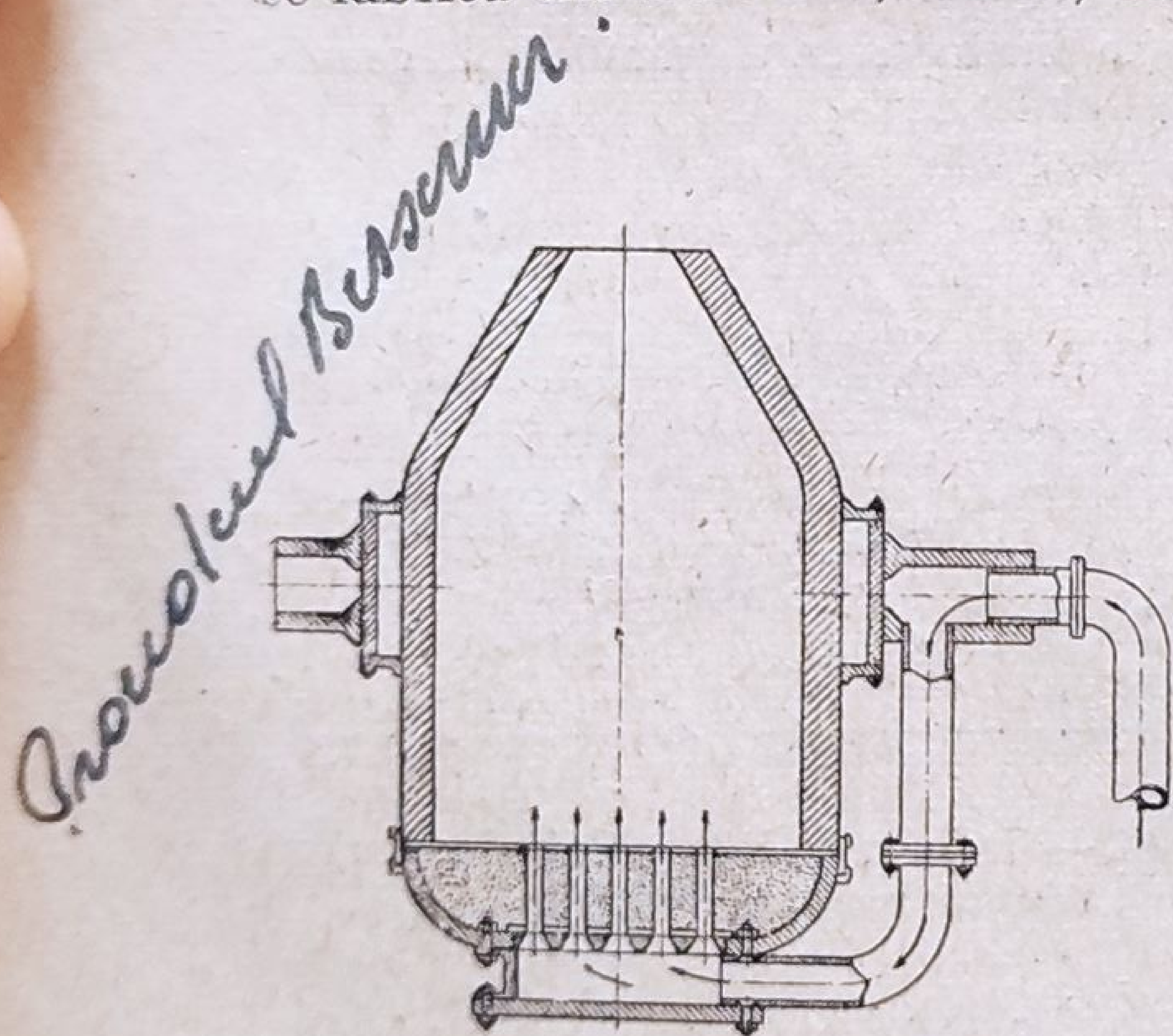


Fig. 395. — Schema convertisorului Bessemer.

11. Figura 394 arată diagrama trecerilor din sistemul Fe-C (într'un fel oarecum simplificat).

Delimitările arătate, corespund unei stări stabile (sau coexistente) ale următoarelor categorii: 1. aliajul lichid, 2. așa numitul „*ferit*"-stabil la temperaturi normale (α—Fe),

care cristalizează după sistemul cubic centrat, 3. stabil între 760...906°, β-Fe se deosebește de fierul obișnuit prin absența magnetismului natural, 4. stabil peste 906° γ-Fe, se deosebește de formele α și β printr'o altă structură cristalină (cubică cu fețele centrate) și proprietatea de a disolva carbonul, 5. așa numitul *cementit* carbura de fier Fe_3C (6,68%C), 6. *perlit* — amestec de α-Fe și Fe_3C cu un conținut total de 0,9% C, 7. așa numitul *austenit* — cristale mixte γ−Fe și Fe_3C, și 8. *lebedurit* — amestec eutectic de Fe_3C și austenit (adăugat până la saturare în primul), având un conținut total de 4,2% C.

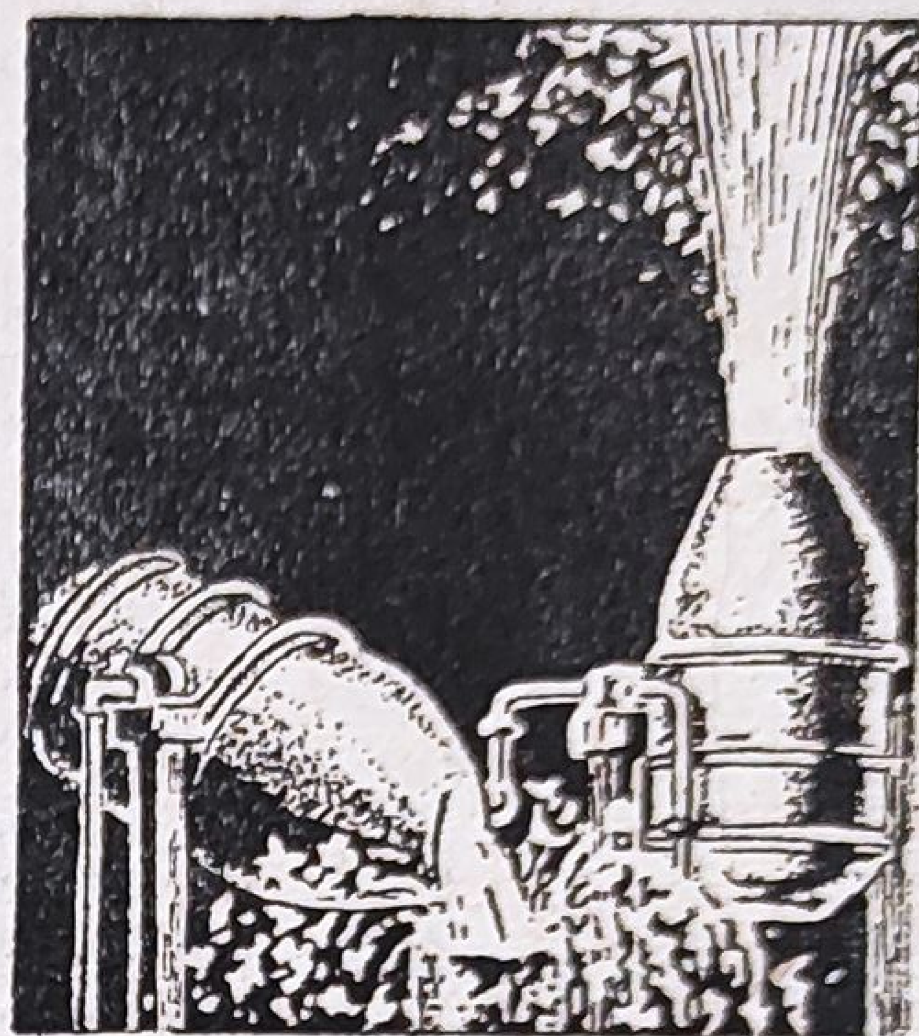


Fig. 396. — Convertisorul Bessemer în acțiune.

După cum se vede din diagramă, structura oțelului-carbon (aproximativ la 1000°), corespunde austenitului. Produsul de desagregare al acestuia printr'o răcire bruscă (așa zisul *martensit*), se caracterizează printr'o duritate extraordinară. Pe aceasta se bazează călirea oțelului, utilizată des la fabricarea cuțitelor de strung, burghielor, etc. La călire, piesa de oțel se încălzește de obiceiu până la 900°, apoi se cufundă în apă rece sau în uleiu. Obiectele călite în acest fel încetează de a fi casante, după ce sunt ținute un timp oarecare la o temperatură de 250...300°. Printr'o astfel de „decălire'' specială se îndepărtează tensiunile interioare ale metalului, ce apar brusc la austenit și martensit și acesta — rămânând extrem de dur — devine totuși suficient de rezistent. Răcirea lentă a oțelului puternic încălzit duce dimpotrivă la o pierdere a călirii acestuia, deoarece se dă astfel posibilitatea austenitului să treacă în mod normal într'un amestec de perlit cu ferit sau cementit.

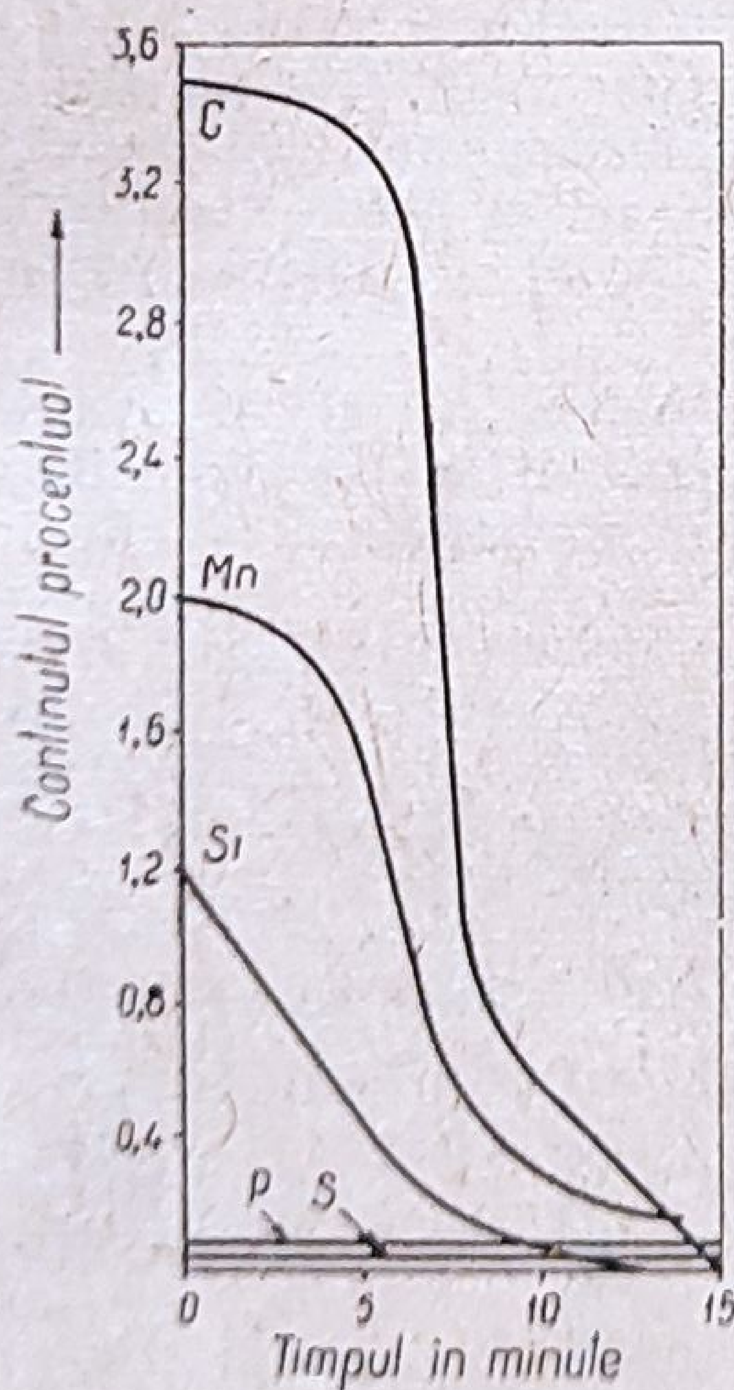


Fig. 397. — Desfășurarea generală a procesului Bessemer.

Oțelul a fost multă vreme produs în vechiul Egipt. Astfel, în zidăria de piatră a piramidei Kufu, construită cu 2900 ani înainte de era noastră, s'a găsit o daltă de oțel.

12. Transformarea fontei de cuptor înalt în fier de forjă și în oțel se realizează actualmente aproape exclusiv prin două metode principale. Prima metodă inițiată de Bessemer (1855) folosește „convertisorul Bessemer'' de tip special, arătat schematic în fig. 395.

Acest convertisor reprezintă un vas mare metalic, având o formă asemănătoare cu o pară, ce se poate roti împrejurul unui ax orizontal. Interiorul este căptușit cu un strat refractar, iar fundul e prevăzut cu un șir de orificii princare se poate sufla aerul. După ce se încarcă cu o anumită cantitate de fontă lichidă (obținută direct din cuptoarele înalte) se trece prin metal un curent puternic de aer. In felul acesta se produce o ardere violentă a C, Si și Mn, aflate în fontă, precum și a unei părți de Fe, ardere care este însoțită de degajarea unei coloane înalte de flăcări și scântei ce ies prin orificiile convertisorului (partea din dreapta a fig. 396). La terminarea operației (constatată după aspectul exterior al flăcării) convertisorul se înclină și fierul de forjă obținut se toarnă în forme (fig. 396, stânga). Dacă urmează să se obțină oțel și nu fier, se suflă aerul până la arderea completă a carbonului sau se adaugă cantități mai mari sau mai mici de fontă bogată în carbon (însă liberă de orice alte impurități dăunătoare). Pentru reducerea oxizilor de fier, care se formează parțial în timpul suflării,

se mai adaugă și mici cantități de reducători de felul Mn (sub formă de feromangan) Si, Al, etc.

13. In metoda originală Bessemer, căptușirea convertisorului se face cu roce silicioase care conțin cantități mari de SiO_2 liber și care au astfel un caracter acid. Neajunsul principal al acestei metode constă în aceea că nu e aplicabilă la fontele care conțin mai mult decât câteva sutimi de procente de fosfor. Deoarece sgurile acide nu leagă fosforul, acesta rămâne în întregime în oțelul obținut, pe care îl face să fie casant la temperaturi obișnuite.

In anul 1878, Thomas și Gilchrist au adaptat pentru prima oară o căptușală din dolomit ars, care la temperaturi înalte, degajând CO_2, dă un amestec de oxizi *bazici* (CaO și MgO), care leagă foarte bine fosforul, prin formarea sărurilor fosforice de Ca și Mg. Prin această perfecționare domeniul de aplicare a sistemului lui Bessemer s'a lărgit în mare măsură. Pe de altă parte sgura ce se formează în timpul procesului Thomas (*sgura Thomas*), s'a dovedit a fi un bun îngrășământ mineral cu conținut de fosfor, adică un produs secundar prețios al industriei metalurgice. Compoziția „sgurii Thomas" poate fi exprimată aproximativ prin formula $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$. Spre a ușura formarea ei, în timpul procesului Thomas, se introduce în convertisor o cantitate suplementară de CaO. Producția de „sgură Thomas" a fost în 1938 de 5 milioane tone.

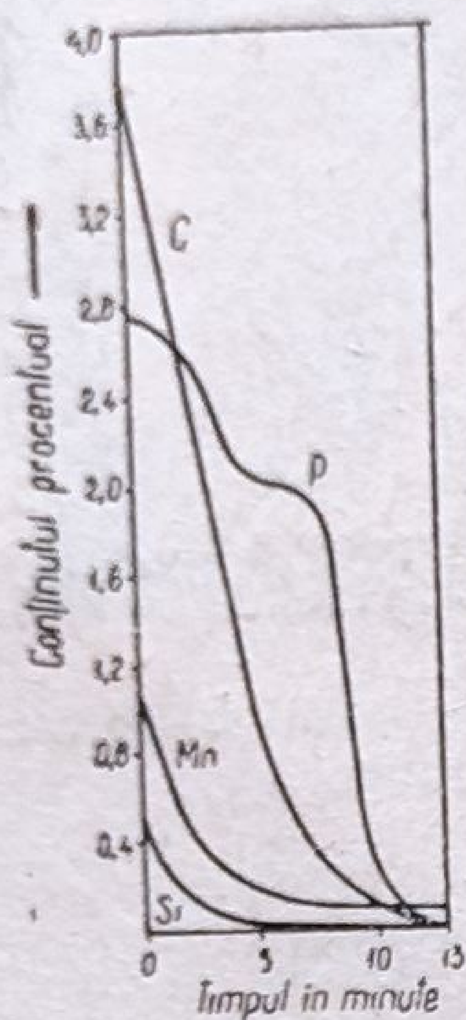


Fig. 398. — Desfășurarea generală a procesului Thomas.

14. Procesul general al eliberării metalului din cuptoarele înalte, în sistemul Bessemer și Thomas, de principalele impurități ale fierului, e artat în fig. 397 și 398. După cum se vede din acestea, în ambele metode operația se termină foarte repede, adică în decurs de zece până la cincisprezece minute, ceea ce constitue de altfel avantajul principal al acestei metode.

Neajunsul fundamental al ambelor sisteme constă în aceea că nici prin căptușirea „acidă" și nici prin acea „bazică" nu se îndepărtează din metal sulful pe care-l conține și care face ca oțelul să devină casant prin încălzire. De aceea metodele bazate pe folosirea convertisoarelor Bessemer și Thomas pot fi aplicate la fonte ce conțin cel mult 0,05% sulf. De asemenea, aplicarea lor este indicată la fonte cu un conținut important de impurități ușor oxidabile, deoarece numai în aceste condiții se obține, prin suflare, o temperatură destul de înaltă pentru menținerea fierului în stare lichidă.

15. Desavantajul mai sus arătat a fost înlăturat pentru prima oară (în 1865) prin metoda aplicată de frații Martin, bazată pe utilizarea așa numitului cuptor regenerator (Siemens, 1860). Principiul acestei metode constă în arderea impurităților din fontă în cuptoarele înalte cu ajutorul oxigenului din aer, care se trece peste metalul lichid, și al oxigenului din oxizii de fier ce i se adaugă (sub formă de fier ruginit sau minereu pur de fier). Temperatura înaltă necesară pentru menținerea metalului în stare lichidă se obține arzând peste el un amestec de gaze combustibile și aer (în exces), puternic încălzite prin folosirea gazelor de ardere rezultate. In cuptorul Siemens-Martin această preîncălzire se obține în fapt prin schimbarea periodică a direcției curentului de gaze. După cum arată săgețile din fig. 399, gazul încălzit *A* și aerul *B*, intră prin stânga. Amestecându-se la suprafața metalului topit *D*, ele ard, iar gazele rezultate încălzesc camerele *A* și *B* din partea dreaptă a cuptorului. După ce ele sunt suficient de bine încălzite, curentul de aer și gaz se inver-

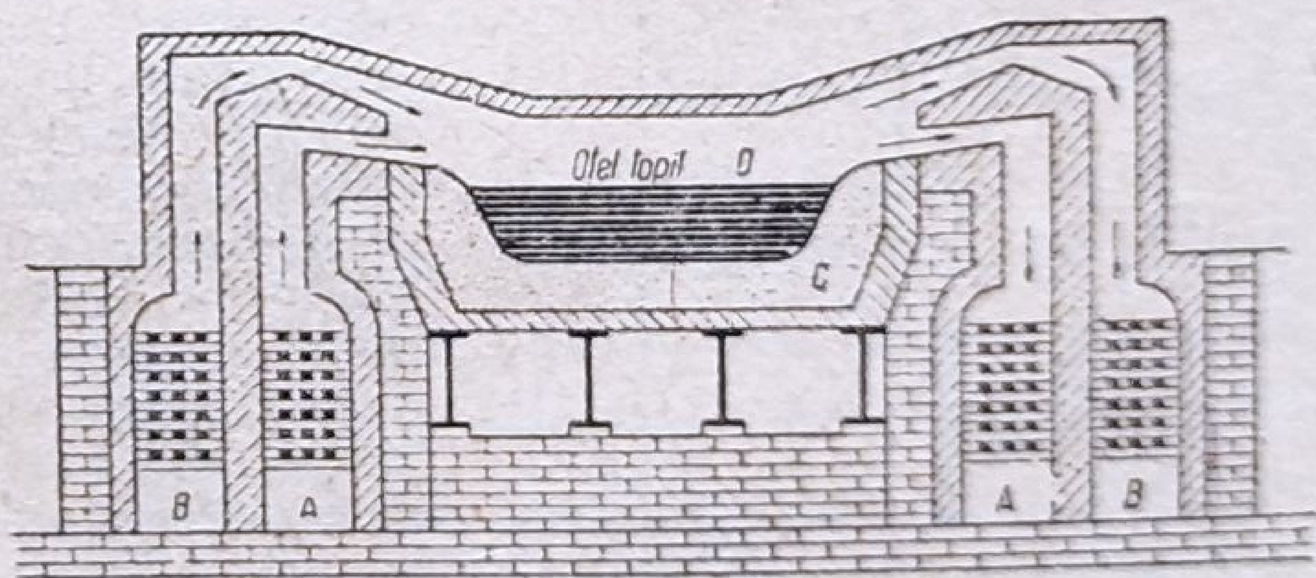


Fig. 399. — Schița cuptorului Siemens-Martin.

sează: camerele din dreapta cedează căldura, iar cele din stânga sunt încălzite de gazele rezultate, ş.a.m.d.

Atunci când se utilizează păcura (injectată direct în spaţiul dela suprafaţa metalului) camerele *A* devin de prisos la încălzirea cuptorului Martin.

Neajunsurile metodei Martin în comparaţie cu acelea ale convertisorului Bessemer sunt în acelaşi timp şi avantajele ei. Durata mare a procesului (6...12 ore) îngădue ca procesul să fie dirijat cu uşurinţă în vederea obţinerii compoziţiei cerute. Folosirea unui combustibil auxiliar (gazele combustibile) permite prelucrarea oricărei fonte în cuptoare înalte. In funcţie de caracterul impurităţilor din fontele prelucrate în cuptoare, căptuşala cuptorului Martin (*B*, fig. 399) poate fi confecţionată „acidă" sau „bazică". Un avantaj important al procesului Martin este absenţa metalului ars din fierul prelucrat. In general, pentru a obţine cantităţi masive de oţel cu compoziţie constantă (de exemplu oţel de şină), se utilizează îndeobşte metoda Bessemer/Thomas, iar pentru obţinerea diferitelor sorturi de oţeluri speciale se foloseşte metoda Martin. Producţia mondială de oţel a fost în 1940 de 143 milioane tone. Faptul că producţia de oţel depăşeşte în mod obişnuit pe acea de fontă, este determinat de retopirea anuală a unor mari cantităţi de fier vechiu şi de transformarea acestuia în oţel. In unele ţări se importă în acest scop fierul vechiu. In U.R.S.S. planul pe 1950 prevede o producţie de 25,4 milioane tone de oţel.

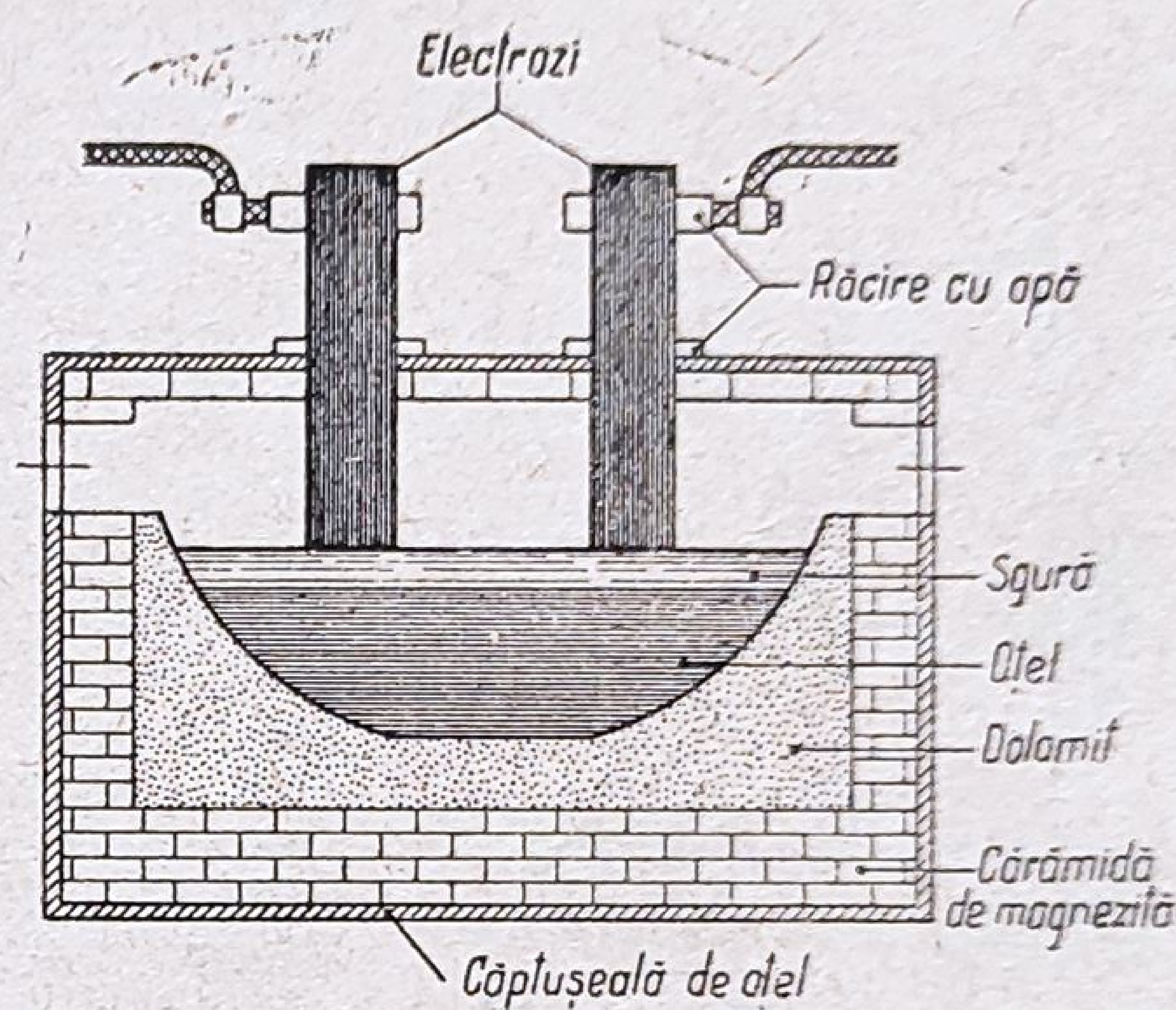


Fig. 400. — Schema unui cuptor electric pentru obţinerea oţelurilor speciale.

16. Introducerea de adaosuri din diferite elemente în oţelul cu mult carbon, influenţează esenţial însuşirile acestuia. Astfel adausul de siliciu măreşte îndeosebi elasticitatea, manganul coeziunea, wolframul duritatea, etc. Combinând adaosurile de felul acesta în raporturi potrivite, se pot obţine *oţeluri speciale* cu însuşirile cele mai variate. De exemplu, oţelul cu 18% W, 4% Cr şi 1% V („oţel rapid"), îşi păstrează duritatea până la temperatura de călire la roşu, adică aproximativ 600°, fiind de aceea folosit la fabricarea instrumentelor care se încălzesc puternic în timpul lucrului (cuţite de strung, sfredele, etc.). Oţelul crom-nichel, conţinând 1...2% crom şi 2...5% nichel, este un oţel de calitate superioară foarte răspândit în construcţia maşinilor.

17. In producţia oţelurilor speciale se porneşte cel mai des dela fierul de forjă, adăugându-se apoi cantităţi bine determinate de alte materii (de obicei sub forma de aliaje de fier-fontă, fero-silice, fero-mangan, etc.). Procesul de formare a aliajelor se desfăşoară sau în cuptorul Siemens-Martin sau în cuptoare electrice (fig. 400), în care încălzirea se produce pe temeiul rezistenţei puternice opuse curentului electric de un strat de sgură lichidă de ale cărui capete se apropie electrozii de cărbune. Deoarece stratul de sgură apără totodată metalul aflat sub el de oxidul de carbon, cuptorul electric îngădue o dozare foarte precisă a părţilor componente şi în felul acesta oţelul special obţinut („electrostal") se remarcă prin calităţile sale superioare.

18. La piesele de maşini ca vilbrochene, lagăre, etc., cerinţele diferă în ceea ce priveşte straturile exterioare şi interioare ale metalului. In timp ce miezul mecanismului trebue să fie bine legat şi elastic, suprafaţa lui se cere să fie foarte dură şi să reziste la frecare. Pentru obţinerea calităţilor respective, piesele aferente se vor fabrica dintr'un oţel cu puţin carbon şi cu coeziune mare, supunându-se apoi aşa numitei *cementări*. Aceasta constă în saturarea cu carbon a stratului metalic superior şi se realizează printr'o încălzire de durată mai mare sau mai mică, până la 900°, în prezenţa carbonului, a compuşilor cianici sau ai oxidului de carbon. Ca rezultat al cementării, stratul superficial, în grosime de 0,5...2 mm, capătă atât duritatea cât şi rezistenţa, necesare la frecare.

19. Rezultate şi mai bune se obţin prin *azotarea* oţelului — saturarea cu azot a suprafeţei lui pe o adâncime de 0,2...0,4 mm (printr'o încălzire prelungită, până la 500...600°, într'o atmosferă de amoniac). Oţelul supus azotării capătă o duritate mult

mai mare decât oțelul de scule cel mai bun și devine mult mai rezistent la frecare. Cauza acestei schimbări a însușirilor lui este formarea parțială de azoturi de fier în stratul superficial.

20. Unele feluri de oțeluri speciale conțin o cantitate importantă de nichel. Astfel, oțelul cu un conținut de 36% Ni, 0,5% Mn și 0,5% C („*invarul*") este caracterizat printr'un coeficient termic de dilatare destul de redus, ceea ce îl face să fie folosit ca un material foarte potrivit la fabricarea diferitelor aparate de precizie. Oțelul cu un conținut de 0,15% C și 46% Ni („*platinitul*") are același coeficient de dilatare ca și sticla de care poate fi ușor fixat, ceea ce este foarte important la fabricarea lămpilor electrice. Nichelul intră atât în compoziția oțelurilor speciale cât și a unor serii de aliaje importante din punct de vedere tehnic și care conțin Cu, Mn, Cr, etc. In special aliajul cu compoziția 68% Ni, 28% Cu, 2,5% Fe, 1,5% Mn (așa numitul *metal Monel*), care are o mare stabilitate față de diferitele acțiuni chimice și e folosit la fabricarea diferitelor piese de aparate necesare industriei chimice. Aliajul cu o compoziție de 67,5% Ni, 16% Fe, 15% Cr și 1,5% Mn este caracterizat printr'o puternică rezistență electrică și este foarte refractar la temperaturi înalte, astfel că sub denumirea tehnică de „*nicrom*" e folosit sub formă de sârme la fabricarea diferitelor aparate electrice de încălzit. In ultimul timp a început să-i facă concurență un oțel special mai ieftin, care conține 83% Fe, 13% Cr și 4% Al.

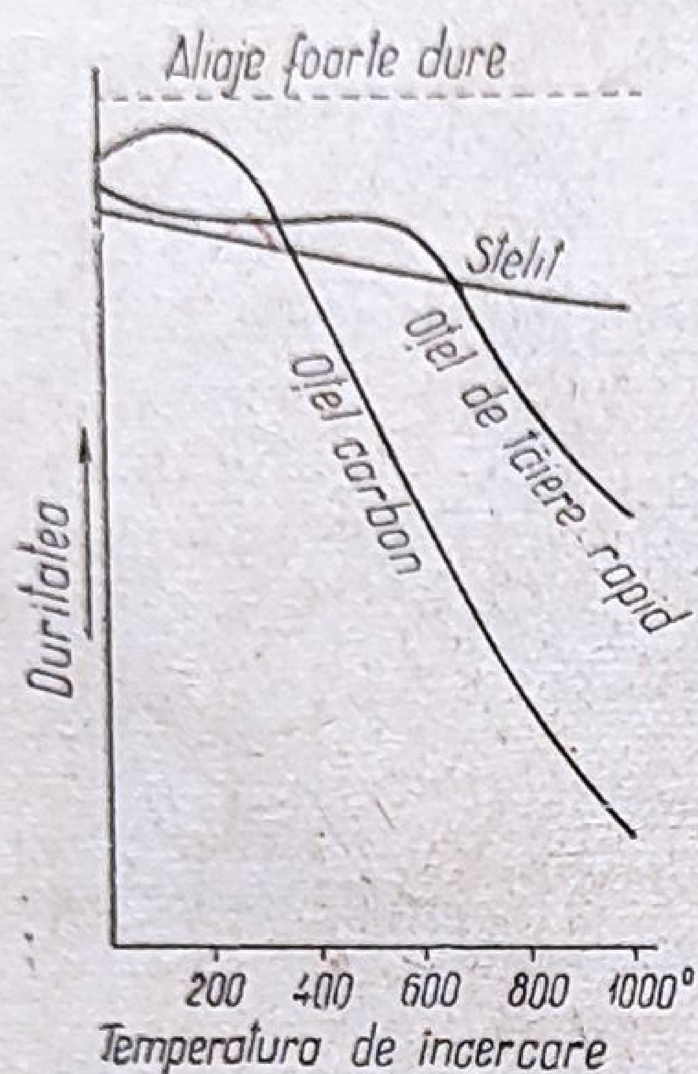


Fig. 401. — Dependența durității de temperatură (după Gaev).

21. Ca și nichelul, *cobaltul* e folosit în special în diferite aliaje. Domeniul lui de utilizare este însă mai redus și se limitează mai ales la aliajele dure care servesc la fabricarea plăcuțelor pentru cuțitele de strung, sfredele, etc. Ca exemplu poate fi dat „*stelitul*", conținând 35% Co, 35% Cr, 15% W, 13% Fe și 2% C. Aliajele extradure (VII, § 5, 7), conțin de asemenea cobalt și sunt deosebit de prețioase prin aceea că permit viteze mari în prelucrarea metalului, deoarece nu-și pierd duritatea nici la 1000° (fig. 401). Aliajul cu compoziția 53,8% Fe, 29% Ni, 17% Co, 0,2% Mn asemănător „platinitului", poate fi fixat la obiecte de sticlă și dovedește o mare stabilitate la acțiunea vaporilor de mercur, ceea ce deschide largi perspective în tehnica electricității, radiofoniei și opticei.

22. La extragerea nichelului și cobaltului din minereurile lor naturale se întâmpină mari dificultăți în separarea acestor elemente de celelalte metale pe care le conține minereul, cât și în propria lor separare. De aceea întregul proces este foarte complicat și pe lângă aceasta variază și în raport cu caracterul minereului. Așa, de exemplu, la tratarea mineralelor arsenice de Co și Ni prin arderea oxidantă, ele sunt trecute mai întâiu printr'un amestec de oxizi și arsenuri. Disolvând pe acestea din urmă în HCl, se îndepărtează Cu, Pb, Bi, etc., cu ajutorul H_2S, apoi se îndepărtează As și Fe prin intermediul $CaCO_3$ sub formă de $CaHAsO_4$ și $Fe(OH)_3$. După aceasta i se adaugă soluției clorură de calciu, care mai întâiu separă Co și pe urmă Ni sub formă de oxizi E_2O_3. Oxizii obținuți sunt reduși în metale, pe diferite căi. Purificarea ulterioară a acestora se face cel mai des pe cale electrică.

23. Producția mondială de nichel a însumat în 1850, 100 tone, în 1900, 7500 tone și în 1940, 140 000 de tone. Producția mondială de cobalt s'a cifrat în anul 1940 la 6000 de tone.

Fierul liber de impurități, cobaltul și nichelul se obțin cel mai lesne prin reducerea oxizilor lor. Toate trei elementele sunt metale albe, strălucitoare, cu o nuanță cenușie (Fe, Co) sau argintie (Ni). Constantele lor fizice principale sunt date mai jos:

Insușiri	Fl	Co	Ni
Greutatea specifică	7,9	8,9	8,9
Duritatea	4,5	5,5	3,8
Temperatura de fuziune (°C)	1535	1490	1455
Temperatura de fierbere (°C)	3000	2900	2900
Conductibilitatea electrică (Hg = 1) . . .	10	10	14
Conductibilitatea termică (Hg = 1)	10	8	7

Fierul și nichelul se forjează și se laminează ușor. Cobaltul are o duritate și o coeziune mai mare. Spre deosebire de mai toate celelalte metale, Fe, Co și Ni sunt atrase de magnet.

24. In raport cu câmpul magnetic, toate substanțele se pot împărți în două grupe mari : substanțe *diamagnetice* și *paramagnetice*. Primele opun o rezistență mai mare ca vidul la trecerea liniilor de forță magnetice și de aceea câmpul magnetic exterior tinde să le elimine. Sub acțiunea acestuia ele se dispun perpendicular pe direcția lui (*A*, fig. 402). Cele paramagnetice conduc dimpotrivă mai bine decât vidul liniile magnetice de forță, câmpul exterior tinzând să le absoarbă și ele dispunându-se paralel cu direcția acestuia (*B*, fig. 402).

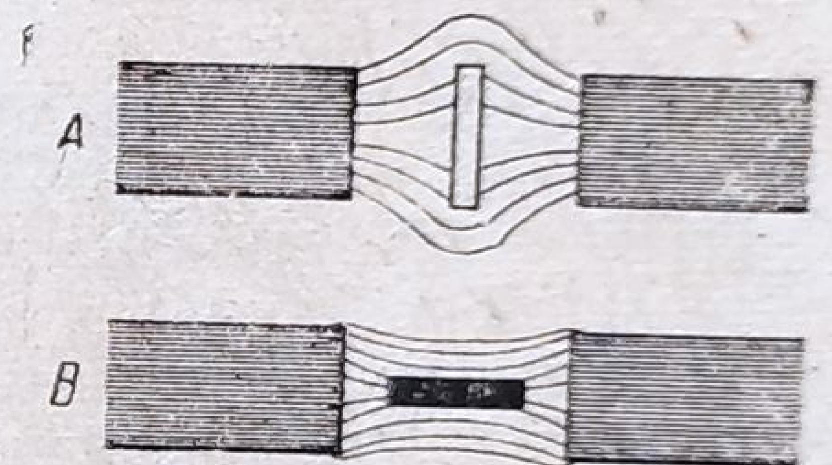


Fig. 402. — Schema dia- și paramagnetismului.

O comportare atât de diferită este condiționată de caracterul variat al câmpurilor magnetice interioare ale înseși substanțelor. Dacă câmpurile magnetice elementare ale tuturor magneților mici sunt închise unele față de altele (vezi fig. 42), particulele substanțelor nu au un exces de moment magnetic. Totuși câmpurile lor interioare închise împiedecă pătrunderea liniilor de forță ale câmpului exterior și astfel substanța este diamagnetică. Deoarece câmpurile magnetice interioare sunt cel puțin în parte în circuit închis între ele, diamagnetismul este o însușire generală a fiecărei particule ce are mai mult de doi electroni. Dintre metale, diamagnetismul este mai pronunțat la bismut.

Dacă în particulele de materie, magneții elementari care nu sunt închiși în același circuit, se orientează după câmpul exterior, ei ușurează prin aceasta trecerea liniilor câmpului de forță. In cazurile în care acest efect depășește influența diamagnetismului, substanța este paramagnetică. Probabil că manifestarea paramagnetismului este mult ușurată de prezența unui număr impar de electroni în particulă, deoarece câmpul magnetic cel puțin al unuia dintre ei trebue să rămână deschis. Intr'adevăr, moleculele cu un total impar de electroni (NO, NO_2, ClO_2, etc.), sunt întotdeauna paramagnetice. Dimpotrivă, moleculele cu un număr par de electroni, cu puține excepții, sunt diamagnetice.

Cea mai importantă dintre aceste excepții o constitue molecula O_2, al cărei paramagnetism corespunde la doi electroni izolați (vezi IX, § 3, 8). La presiune mare sau în stare lichidă, oxigenul manifestă un paramagnetism mai redus, determinat de formarea parțială de molecule de O_4. Este interesant să notăm asemănarea dintre O_2 și NO în ceea ce privește dificultatea apariției formelor dimere (spre deosebire de NO_2, etc.).

25. Metoda de cercetare a însușirilor magnetice ale substanțelor se bazează pe comportarea lor diferită față de un câmp magnetic exterior, în felul sus arătat. Schița instalației folosite în acest scop e arătată în fig. 403.

Substanța cercetată, aflată în tubul de sticlă *A* este cântărită mai întâiu pe cântarul *C*. Se introduce apoi electromagnetul *B* și se determină atragerea sau respingerea tubului de sticlă, echilibrându-l cu greutățile puse pe cântar.

26. Unitatea de măsură pentru cercetările magnetice ale atomilor, ionilor și moleculelor este așa numitul *magneton al lui Bohr*, determinat prin relația:

$$[M_0] = [\mu_0] \cdot N = \frac{e}{m} \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot N$$

în care m este masa electronului, e este sarcina lui în unități electromagnetice, h constanta lui Plank și N numărul lui Avogadro. Rezultatele se exprimă prin numărul de magnetoni pe atom-gram (ioni-gram, molecule-gram) de substanță cercetată.

Dacă admitem că momentele totale magnetice ale particulelor depind numai de *spinul* electronilor lor impari (Stoner, 1929), atunci aceste momente se pot calcula prin ecuația:

$$[M] = [M_0] \sqrt{n(n+2)}$$

din care n este numărul de electroni de acest fel. In fig. 404, la un asemenea calcul teoretic, corespund punctele respective ale liniei pline, iar valorile găsite pe cale experimentală sunt însemnate prin cerculețe (pentru ionii din soluțiile apoase).

După cum se vede din figură, aproximația inițială este în general confirmată de experiență. Devierile datelor experimentale față de valorile întregi ale electronilor impari sunt probabil determinate de influența momentelor magnetice orbitale (vezi IV, § 2,5). Pentru toți ionii elementari, a căror structură e caracterizată prin prezența straturilor electronice complectate, momentul magnetic total este nul.

Fig. 403. — Schema instalației de cercetare a proprietăților magnetice ale substanței.

27. Substanțele caracterizate printr'o manifestare bruscă a paramagnetismului poartă numele de *feromagnetice*. Ele sunt relativ puține la număr și dintre elementele chimice, la condiții normale, numai Fe, Co, Ni și Gd intră în această categorie. Pe lângă faptul că sunt atrase de magnet, particularitatea cea mai de seamă a substanțelor feromagnetice o constitue fenomenul că sub acțiunea unui circuit electric, ele înseși devin magneți. Este interesantă și importantă din punct de vedere practic diferența bruscă existentă dintre fierul pur și oțel. In timp ce primul acționează ca un magnet numai atâta vreme cât se află sub acțiunea curentului, o placă de oțel odată magnetizată acționează apoi ca un magnet permanent.

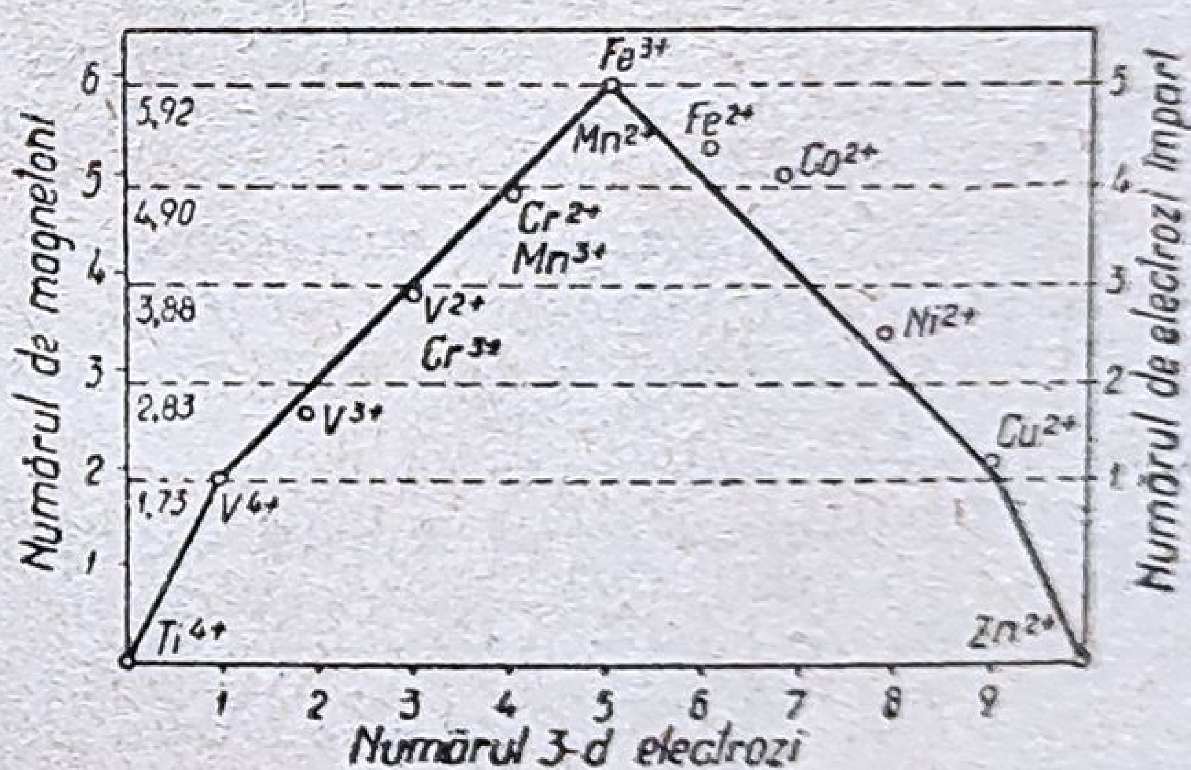


Fig. 404. — Paramagnetismul ionilor.

28. Deoarece feromagnetismul nu este o însușire a atomilor separați, ci a agregaților lor, schimbarea acțiunii reciproce dintre particule exercită asupra-i o foarte mare influență. După cum arată fig. 405, pentru fiecare din cele trei elemente ale familiei fierului, există o temperatură determinată (punctul Curie), la care feromagnetismul se pierde brusc.

Această temperatură coincide cu punctul de trecere dela una din modificări ale elementului corespunzător la alta. In cazul Gd, punctul Curie este foarte jos, la + 16°. Este interesant că în aliajele de Ni-Pt, punctul Curie caracteristic pentru nichel coboară succesiv pe măsură ce se sporește conținutul de platină, ajungând până la temperatura camerei la compoziția Ni_2Pt.

29. In afară de elementele familiei fierului, feromagnetismul mai e caracteristic și pentru unii compuși ai acestora, fapt pe care se bazează îndeosebi o *dotare magnetică* a minereurilor de fier și care e larg folosită pentru prelucrarea lor industrială. Schița insta-

lației folosită în acest scop este arătată în fig. 406. După cum se vede din figura de mai sus, minereul fărâmițat, adus la transportor, este apoi împărțit în două : o parte magnetică dotată cu fier și alta nemagnetică, rocă simplă.

30. Schimbarea artificială a stării magnetice a substanțelor este însoțită de o schimbare a temperaturii lor, care în unele cazuri este destul de sensibilă. Acest lucru a găsit o interesantă aplicare în obținerea temperaturilor foarte scăzute.

Dacă, de exemplu, la răcirea cu heliu lichid a sărurilor de crom și de potasiu (alauni), acestea sunt supuse acțiunii unui foarte puternic câmp magnetic, atunci căldura degajată la magnetizarea lor se cheltuiește pentru evaporarea heliului. Indepărtând heliul și coborînd brusc forța câmpului, se obține și o considerabilă scădere a temperaturii alaunilor pe seama căldurii absorbite la demagnetizarea lor. In felul acesta a fost obținută temperatura cea mai joasă de până acum (II, § 2, 5). Interesant e că aci a servit ca termometru însăși substanța ce se demagnetizează : temperatura putea fi socotită după gradul de atracție a câmpului remanent, care la o putere constantă a câmpului depinde numai de temperatură.

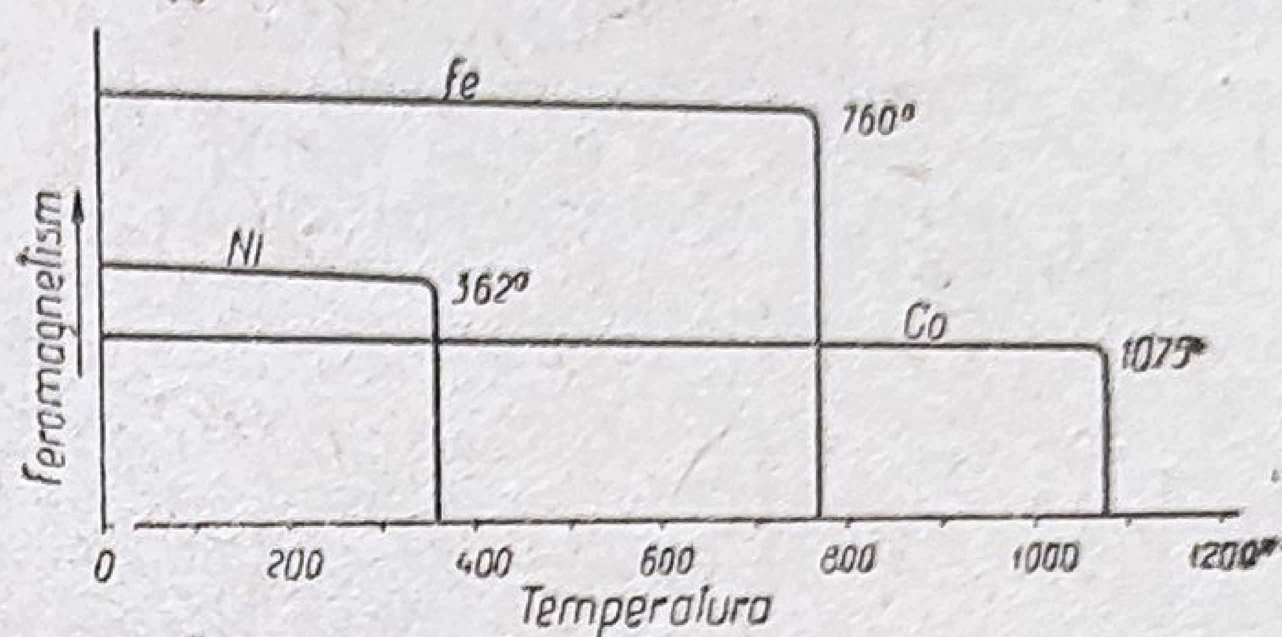


Fig. 405. — Dependența de temperatură a însușirilor magnetice ale Fe, Co și Ni.

31. Structura cristalină pentru α-, -β și δ-Fe (fig. 253), corespunde sistemului cubic centrat. Pentru γ—Fe și Ni este caracteristică structura cubului cu fețele centrate, iar pentru Co este caracteristică structura exagonală compactă.

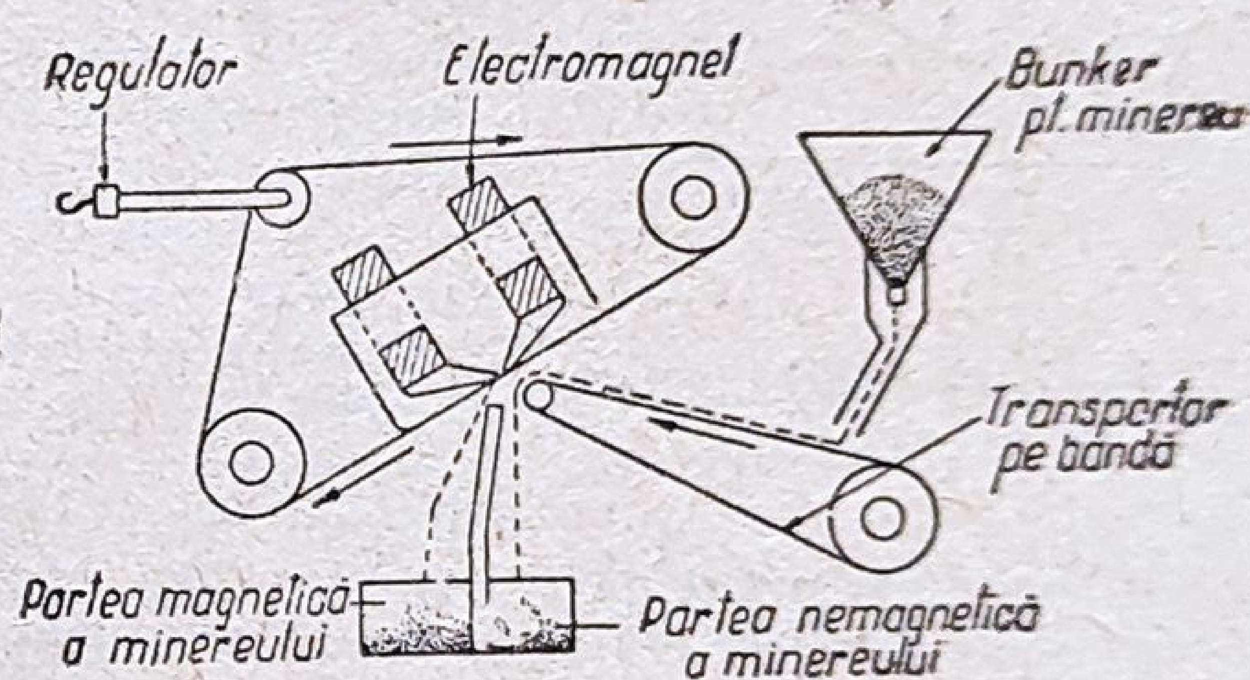


Fig. 406. — Schița instalației pentru dotarea magnetică a minereurilor.

Prin însușirile lor chimice, fierul, cobaltul și nichelul sunt metale cu activitate chimică medie. In absența umidității ele nu reacționează sensibil, în condiții normale, nici chiar cu metaloizii tipici ca O, S, Cl și Br. Totuși, prin încălzire, combinarea se desfășoară destul de energic, mai ales dacă metalele se află în stare fărâmițată. La fel reacționează Fe și analogii lui cu fosforul.

32. Pe lângă metaloizii mai sus menționați, Fe, Co și Ni formează la temperaturi înalte o serie de compuși cu Si, As, Sb și Al. In unele cazuri reacția se produce foarte energic. Astfel dacă se amestecă la 1300° o cantitate gram-atomică de Ni și Al, atunci compusul (NiAl) se formează prin explozie. *Carburi* analoage Fe_3C sunt cunoscute de asemenea și pentru Co și Ni. Dintre *siliciuri*, cele mai importante sunt acelea ce intră în compoziția ferosiliciului, $FeSi_2$, FeSi, Fe_3Si_2 și Fe_2Si.

33. Toate cele trei elemente din familia fierului (în special sub formă de pulbere și la temperaturi înalte), adsorb cantități destul de importante de *hidrogen*. Această capacitate, care se manifestă cel mai mult la nichel (fig. 407), permite utilizarea acestuia în calitate de catalizator foarte bun în procesele de hidrogenare ale diferitelor substanțe organice. Anumiți compuși chimici cu hidrogenul ai elementelor din familia fierului nu se formează probabil prin reacții directe. Pe cale indirectă, în cenuși, se pot obține NiH, NiH_2 și NiH_4 (Balandin și colaboratorii, 1943). Există de asemenea indicații asupra posibilității de a obține FeH_3 și hidrurile individuale EH_2 și EH pentru toate elementele cercetate (Ray și Sahan, 1946).

Solubilitatea azotului în fier scade odată cu creşterea temperaturii, precum se vede din datele de mai jos (în volume):

1200°	1300°	1400°	1450°
1,51	1,43	1,09	0,73

Dimpotrivă, solubilitatea hidrogenului creşte brusc prin încălzire (IV, § 1, 12). Dintre cele două *azoturi* de fier cunoscute — Fe_4N şi Fe_2N, — prima e oarecum mai stabilă. Tendinţa cea mai pronunţată în formarea lor o are probabil γ-Fe (Diaconov şi Samarin, 1946).

34. Fe, Co şi Ni metalici, fărâmiţaţi la maximum, separaţi din compoziţiile lor, au însuşiri *pirogene*, adică se autoaprind în aer chiar la temperaturi obişnuite. Pulberele pirogene ale metalelor din familia fierului se pot obţine prin reducerea oxizilor acestora cu hidrogen sau prin calcinarea precaută a oxalaţilor lor $E(COO)_2$, ce se descompun de exemplu după schema:



$$Fe(COO)_2 = Fe + 2\,CO_2$$

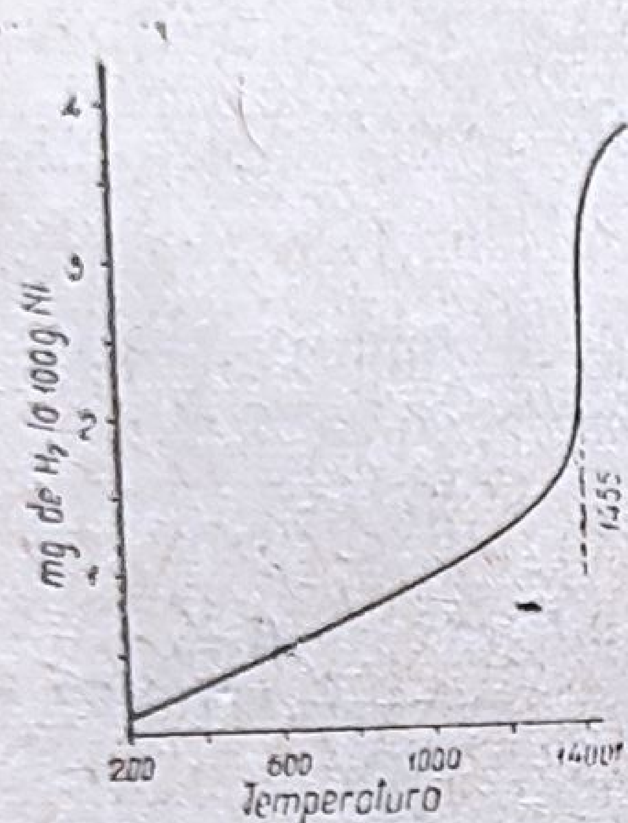


Fig. 407. — Solubilitatea H în nichel.

Diametrul mediu al particulelor de fier, ce se obţin în acest fel, reprezintă numai aproximativ 5μ. Suprafaţa lor colosală de contact cu aerul determină creşterea bruscă a vitezei de oxidare. Cauza directă a pirogenării nu este însă atât desvoltarea suprafeţei totale, cât deformarea reţelei cristaline a particulelor faţă de structura stabilă a metalului respectiv.

35. Prin acţiunea oxizilor de carbon asupra Fe, Co şi Ni în stare pulverizată, se pot obţine compuşii *carbonilici* ai acestor elemente. In cazurile Fe şi Ni se formează încet $Fe(CO)_5$, respectiv $Ni(CO)_4$, prin încălzire la presiune normală. Dimpotrivă $[Co(CO)_4]_2$ nu se formează decât la o presiune de circa 100 at.

Din punct de vedere practic, cel mai important dintre aceşti compuşi este *pentacarbonilul de fier* $[Fe(CO)_5]$, ce reprezintă un lichid gălbui ce se solidifică la — 20° şi fierbe la 103°. Formarea $Fe(CO)_5$ este însoţită de o degajare de aproximativ 50 kcal pe mol-g. In tehnică se obţine în mod obişnuit prin încălzirea fierului (obţinut prin FeO cu hidrogen la 350°) într'un curent de CO la 150...200° şi 100 at. El se utilizează în special ca adaus (în cantitate de 0,1...0,2%) la benzină, asigurându-se astfel o uniformitate de aprindere a vaporilor acesteia în motoare cu ardere internă. La arderea vaporilor de $Fe(CO)_5$ în aer se formează un Fe_2O_3 pur şi fin pulverizat, care îşi găseşte aplicare ca material de polizare. In absenţa aerului şi la o temperatură de peste 140°, vaporii de $Fe(CO)_5$ se descompun în oxid de carbon şi fier metalic, ceea ce poate fi folosit pentru obţinerea fierului chimic pur. Formarea treptată cât şi descompunerea $Fe(CO)_5$ determină uneori depunerile de fier metalic, ce se observă în special în unele părţi ale lămpii de gaz aerian.

36. Structura moleculei de $Fe(CO)_5$ corespunde unei bipiramide trigonale cu atomul de Fe în centru. Pentacarbonilul de fier e insolubil în apă, însă uşor solubil în solvenţi organici. Prin acţiunea bazelor asupra acestuia (sub vacuum) se formează *carbonilhidrura de fier* după schema:



$$Fe(CO)_5 + Ba(OH)_2 = Fe(CO)_4H_2 + BaCO_3$$

Această substanţă se prezintă ca un lichid gălbui cu un miros neplăcut, se solidifică la circa — 70°, iar în stare liberă se descompune uşor cu eliberarea hidrogenului. Sub acţiunea oxigenului din aer $Fe(CO)_4H_2$ se autoaprinde cu explozie. Dimpotrivă, în absenţa oxigenului, soluţiile sale în apă sunt stabile chiar la fierbere. S'au obţinut de asemenea şi unele săruri care corespund carbonilhidrurei de fier (cu metale alcaline, cu Cd, Hg şi altele). Odată cu aceasta, sub acţiunea iodului asupra $Fe(CO)_4H_2$, se formează $Fe(CO)_4J_2$. Astfel hidrogenii din carbonilhidrură pot fi înlocuiţi şi printr'un metal şi printr'un halogen. Structura spaţială a acestui compus corespunde unui tetraedru, cu un atom de fier în centru conform formulei $Fe(CO)_2(COH)_2$.

Moleculele de clor, brom sau iod, disolvate într'o soluţie eterică diluată, se unesc la — 80° direct cu $Fe(CO)_5$. Produşii de adiţie cu compoziţia $Fe(CO)_5\,Hal_2$, coloraţi dela galben (Cl) la roşu-brun (J), sunt instabili şi prin încălzire trec, cu pierderea unei molecule

de CO, în carbonilhalogenuri, de formulă generală $Fe(CO)_4Hal_2$. In șirul J—Br—Cl temperatura de trecere crește, fiind de — 35, respectiv — 10 și 0°. Inseși carbonilhalogenurile $Fe(CO)_4Hal_2$, colorate dela galben (Cl) și până la aproape negru (J) în funcție de natura halogenului, se descompun la temperaturi diferite: clorura la peste + 10°, bromura la peste 55°, iodura de abia la peste 75°. In prezența apei ele degajă CO și dau sărurile halogenate respective ale fierului bivalent. Interesant este felul cum variază căldurile de reacție în șirul Cl—Br—J după schema:



$$Fe(CO)_5 + Hal_2 = Fe(CO_4)Hal_2 + CO + Q_1 \text{ și } FeHal_2 + 4\,CO = Fe(CO_4)Hal_2 + Q_2.$$

Pentru Q_1 avem succesiunea: + 46, + 34 și + 17 kcal, în timp ce pentru Q_2 ea este inversă: + 18, + 28, + 39 kcal. S'au descris de asemenea și carbonilhalogenurile de fier de compoziție $Fe(CO)_3Hal_2$, $Fe(CO)_2Hal_3$ și $Fe(CO)_2Hal$.

Prin acțiunea amoniacului anhidru asupra $Fe(CO)_5$ se formează produși de înlocuire parțială a CO, de exemplu $Fe(CO)_3(NH_3)_2$. Se cunosc de asemenea și produșii de adiție între carbonilii fierului cu unele săruri ale metalelor grele, ca de exemplu $Fe(CO)_5 \cdot HgCl_2$, $Fe(CO)_4 \cdot Hg_2Cl_2$, $Fe(CO)_4 \cdot SnCl_4$. Dintre celelalte reacții ale pentacarbonilului de fier este deosebit de interesantă reacția în soluție eterică a acestuia cu H_2SO_4, care se desfășoară lent după schema:



$$Fe(CO)_5 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 + 5\,CO$$

Această reacție demonstrează că la descompunerea $Fe(CO)_5$ fierul său se comportă întocmai ca și fierul metalic.

37. Prin păstrarea $Fe(CO)_5$ la lumină se produce o desprindere parțială a CO, însoțită de o separare de cristale galbene de $Fe_2(CO)_9$, ce se autoaprind în contact cu aerul. In absența aerului, $Fe_2(CO)_9$, se descompune prin încălzire la 100°, formând *tetracarbonilul de fier* cu formula simplă $Fe(CO)_4$. Cristalele verzi ale acestuia se separă cel mai ușor dintr'o soluție eterică de $Fe_2(CO)_9$, prin încălzire. Precum arată determinarea greutății moleculare, tetracarbonilului de fier îi corespunde într'adevăr formula triplă $[Fe(CO)_4]_3$. Incălzirea la peste 140° duce la descompunerea $Fe(CO)_4$ în fier și oxid de carbon. La temperaturi mai joase el se descompune îndeosebi în $Fe(CO)_5$ și în carbonilul de fier cu compoziția $[Fe(CO)_3]_x$.

38. *Tetracarbonilul de nichel* $[Ni(CO)_4]$ este un lichid incolor, care înghiață la — 25° și fierbe la 43°. Obținerea destul de ușoară a acestui compus folosește uneori la separarea nichelului de celelalte metale ce-l însoțesc în diferite minereuri (metoda Monde). In acest scop se trece un curent de oxid de carbon peste minereul redus, încălzit în prealabil la 80°. Acest curent antrenează $Ni(CO)_4$ ce s'a format. Amestecul de gaze e supus apoi încălzirii până la 200°, separându-se prin descompunerea $Ni(CO)_4$ nichelul în stare foarte pură, în timp ce oxidul de carbon se întoarce din nou în circuit.

Structura moleculei de $Ni(CO)_4$ corespunde unui tetraedru regulat cu un atom de Ni în centru. Tetracarbonilul de nichel nu este solubil în apă și nu reacționează cu bazele și acizii diluați. Dimpotrivă, sub acțiunea H_2SO_4 concentrat el se aprinde. Păstrat într'un tub închis, $Ni(CO)_4$ rămâne pe deplin stabil, dar în contact cu aerul se oxidează lent. Amestecul dintre aer și vaporii lui este exploziv. In solvenți organici $Ni(CO)_4$ se disolvă ușor. Asupra organismului animal el exercită o acțiune fiziologică analog cu aceea a CO liber.

39. *Tetracarbonilul de cobalt* $[Co(CO)_4]_2$ se prezintă sub formă de cristale portocalii, insolubile în apă, însă ușor solubile în solvenți organici. Incălzite la 51°, aceste cristale se topesc, iar o nouă ridicare a temperaturii determină desprinderea parțială a CO, formându-se carbonilul negru $[Co(CO)_3]_3$ care se descompune la rândul său, la 60°, în metalul respectiv și oxid de carbon.

Prin reacția dintre $Co(CO)_4$ și soluțiile bazelor se formează *carbonilhidrura* de cobalt cu formula $Co(CO)_4H$. Această substanță, care are o coloare galbenă, se topește la — 33°, iar la o încălzire mai mare se descompune în $[Co(CO)_4]_2$ și H_2. După structură corespunde, după cum se vede, formulei $Co(CO)_3COH$, în care proprietățile acide ale carbonilhidrurii sunt mai pronunțate decât la H_2CO_3. S'au obținut unele săruri ale acestui produs cu metalele și cationii complecși. Produșii de înlocuire ai hidrogenului printr'un halogen nu se cunosc încă.

40. Oxidul de carbon din carbonilii de Fe, Co și Ni poate fi înlocuit în total sau în parte prin oxidul de azot. De exemplu la coblat se cunoaște *nitrocarbonilul* cu compoziția $Co(CO)_3NO$, care e un lichid roșu ce poate fi distilat aproape fără să se descompună și care este stabil față de apă.

Prin încălzirea carbonililor de Ni și Fe cu oxid de azot, sub presiune, se pot obține

de asemenea produși de substituire totală a CO. Din astfel de *nitrosocompuși* se cunosc, de exemplu, $Ni(NO)_2$ și $Fe(NO)_4$. Primul este o pulbere albastră, cu miros de migdale, insolubilă în apă, solubilă însă în cloroform. Prin încălzirea la 90° ea se descompune cu o degajare puternică de lumină. Pentru cobalt se cunoaște nitrosoiodura, de culoare neagră-brună $Co(NO)_2J$, care se topește la 131° și începe să se descompună la 210°.

Cristalele negre de $Fe(NO)_4$ pot fi obținute încălzind la 45° $Fe(CO)_5$ și NO sub presiune. Această substanță este foarte reactivă; îndeosebi, introdusă într'o soluție diluată de H_2SO_4, ea se descompune imediat, formând $[Fe(NO)]SO_4$. Acest complex se obține de asemenea și prin reacția directă dintre NO și soluția de $FeSO_4$ și poate fi separat sub formă de cristale roșii instabile. Formarea acestuia folosește uneori la identificarea oxidului de azot sau a substanțelor care-l pot degaja prin descompunere.

Fiind situați între fier și plumb în ceea ce privește seria tensiunilor, Co și Ni sunt totuși mai apropiați de ultimul. De aceea ambele metale se disolvă în HCl și H_2SO_4 diluat mult mai încet decât fierul. Disolvarea lor în HNO_3 diluat decurge ușor. Dimpotrivă, acidul azotic concentrat nu acționează efectiv asupra Fe, Co și Ni. La fel, aceste metale nu reacționează cu bazele concentrate.

In raport cu apa și cu aerul, cobaltul, nichelul și fierul chimic pur (sub formă de metale compacte) sunt stabile. Dimpotrivă, fierul obișnuit care conține diferite impurități, sub acțiunea comună a umidității, a oxidului de carbon cât și a oxigenului din aer, este supus *coroziunii*, adică roaderii la suprafață. Stratul de rugină ce se formează la suprafața obiectelor metalice se compune în special din oxidul de fier hidratat, ce corespunde aproximativ formulei $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Deoarece acest strat este sfărâmicios și poros, el nu apără metalul împotriva ruginirii ulterioare. Ca o consecință a acestui fenomen, se pierde anual o mare cantitate de fier (circa 25 milioane tone), reprezentând aproximativ un sfert din producția mondială totală anuală.

41. Pentru extragerea fierului sunt folosite minereurile, adică aglomerările naturale ale acestui element, cel mai des sub formă de oxizi. In producerea fierului funcția de reducere a minereului reprezintă un proces artificial de *concentrare* a acestuia. Dimpotrivă, ruginirea, care se face dela sine, determină formarea de oxizi de Fe acolo unde există obiecte din fier, adică în mod practic, pretutindeni. Rezultatul ruginirii este deci o *pulverizare* a fierului. Putem spune că toată activitatea conștientă a omului apare legată din punct de vedere geo-chimic de felul cum este răspândit acest element.

Reacția fundamentală în procesul de coroziune a metalelor, prin contactul lor cu apa sau cu aerul umed, este *eliminarea hidrogenului*, care se redă în cazul fierului prin schema;



$$Fe + 2\,H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H$$

Viteza procesului depinde — în afară de însăși natura metalului — și de concentrația ionilor de hidrogen, îndeosebi de viteza mai mare sau mai mică cu care echilibrul acestei reacții fundamentale se deplasează spre dreapta pe socoteala reacțiilor secundare ce leagă într'un fel sau altul produșii formați.

Rolul principal aparține în această privință îndeobște *oxigenului* (din aer) disolvat în apă. In special $Fe^{\cdot\cdot}$ este oxidat de acesta până la $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. In mod sumar, procesul ruginirii fierului poate fi exprimat prin următoarea ecuație:



$$4\,Fe + 2\,H_2O + 3\,O_2 = 2\,(Fe_2O_3 \cdot H_2O)$$

Pentru micșorarea pierderilor datorite coroziunii, obiectele din fier trebue să fie izolate de apă și de aer prin acoperire cu un strat de vopsea sau printr'o pojghiță dintr'un alt metal, stabil în condiții obișnuite. In acest scop se utilizează

zincul („fierul zincat") sau plumbul („fier plumbuit"). Adesea se folosește un strat subțire de nichel, cu care fierul este acope it pe cale electrolitică (nichelaj). Toate aceste sisteme artificiale de apărare sunt efective numai atâta vreme cât stratul acoperitor rămâne întreg. Aplicarea lor nu determină o înlăturare totală a procesului de ruginire, ci-l oprește numai un timp mai mult sau mai puțin îndelungat.

42. Dacă metalul chimic pur e supus acțiunii aerului umed sau apei, atunci hidrogenul născând ce se degajă inițial, se menține mai mult sau mai puțin la suprafața metalului, ferindu-l de coroziune. Acolo unde există un contact între două metale, se formează un element galvanic (V, § 7, 2), hidrogenul separându-se numai la metalul mai puțin activ, care astfel este ferit de coroziune. Dimpotrivă metalul mai activ se distruge foarte repede

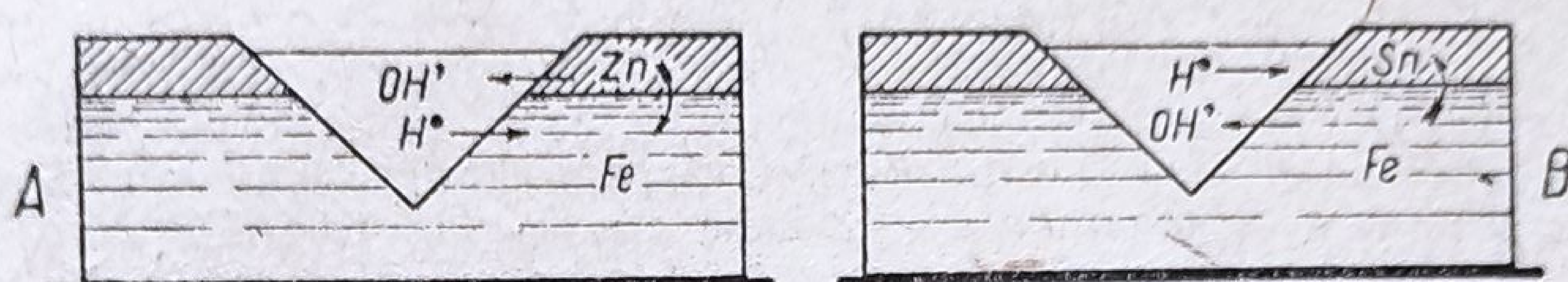


Fig. 408. — Schema coroziunii tablei de fier zincate și a celei cositorite.

în cazul acesta. De aceea, de exemplu, ruginirea tablei zincate pe de o parte și a celei cositorite pe de altă parte, decurge în mod cu totul diferit prin nimicirea stratului izolator. In primul caz (fig. 408 *A*), o deteriorare locală a suprafeței duce la o coroziune rapidă a întregului strat protector de zinc, în timp ce coroziunea fierului este pentru moment oprită. In cazul al doilea (fig. 408 *B*), pornind dela locul deteriorat, se petrece o ruginire rapidă a fierului sub stratul protector de plumb. Săgețile de pe ambele scheme ale figurii 408 arată direcția trecerii electronilor din metalele ce sunt în contact.

Apariția unor asemenea elemente galvanice este cauza fundamentală a coroziunii relativ rapide a metalelor ce conțin corpuri străine și îndeosebi a fierului industrial. Ca elemente separate ale elementului galvanic (catodul și anodul) pot figura nu numai două metale diferite, ci și multe alte părți componente ce vin în contact strâns între ele, formând părțile neomogene ale fierului. De pildă, la ruginirea oțelului carbon obișnuit, rolul de catod îl joacă grăuntele de cementit (Fe_3C), iar rolul anodului grăuntele de fier pur. Dimpotrivă, omogeneitatea excepțională a metalelor pure ridică brusc rezistența acestora față de coroziune (vezi fig. 245). Stabilitatea față de coroziune este de asemenea proprie și aliajelor cu o structură de soluții solide (XI, § 3, 6) caracteristică mai ales oțelurilor inoxidabile.

43. Din punctul de vedere al seriei tensiunilor, metalul este cu atât mai expus coroziunii, cu cât se găsește mai la stânga acestei serii. In fapt există însă excepții dela această regulă. Acestea se constată atunci când suprafața metalului se acoperă cu o pojghiță compactă și elastică, formată dintr'un compus al său oarecare, insolubil în apă. Cu toate că această membrană este uneori atât de subțire și transparentă, încât rămâne imperceptibilă, ea e totuși capabilă să protejeze metalul de contactul cu mediul înconjurător, apărându-l astfel de coroziune. Ca exemplu poate servi stratul de Al_2O_3 de pe aluminiul metalic, datorită căruia obiectele confecționate din acest metal au un aspect oarecum mat și — în condiții obișnuite — nu sunt supuse coroziunii.

Prin îndepărtarea mecanică a pojghiței protectoare de pe aluminiu, acesta se reduce din nou imediat. Degradarea structurii compacte și elastice a stratului subțire determină deplina manifestare a însușirilor active chimice ale Al. O astfel de schimbare a structurii stratului protector al aluminiului poate fi obținută prin amalgamare, după care metalul începe să se descompună repede în contact cu aerul.

Formarea stratului subțire protector al aluminiului, având loc la aluminiu în condiții normale, poate avea loc și la fier, însă în condiții speciale: prin contactul acestui metal cu acid azotic concentrat. Stratul de oxid ce se formează este atât de subțire, încât nu se poate vedea cu ochiul liber și, contrar ruginii obișnuite, este foarte compact. Deoarece el este însă totodată și foarte casant, pasivitatea fierului e ușor vulnerabilă. Straturi protectoare mult mai rezistente se pot obține prin acoperirea obiectelor de fier sau de oțel, cu un strat de fosfați de Mn și Fe, la care se recurge uneori în tehnică (așa numita *fosfatare*).

44. Toate condițiile care ușurează formarea de straturi protectoare sau sporesc rezistența lor, vor mări de sigur și rezistența metalului la coroziune. Substanțele active în această direcție (inhibitorii) sunt, pentru multe metale mai ales, oxidanți puternici De pildă, la fier, ca adaos anticorosiv la apă (în proporție de 1%) e larg folosit cromatul de sodiu. Un alt inhibitor potrivit contra coroziunii Fe este hexametafosfatul de sodiu (IX, § 5, 24). Ionul OH′ exercită de asemenea o acțiune ce contribue la pasivitatea fierului. Dimpotrivă, o sporire a concentrației de ioni H˙ (datorită de exemplu disolvării CO_2 în apa ce vine în contact cu metalul), duce la o intensificare considerabilă a coroziunii. La metalele care formează hidroxizi amfoteri, rezistența maximă la coroziune se observă la unele medii de pH (fig. 409).

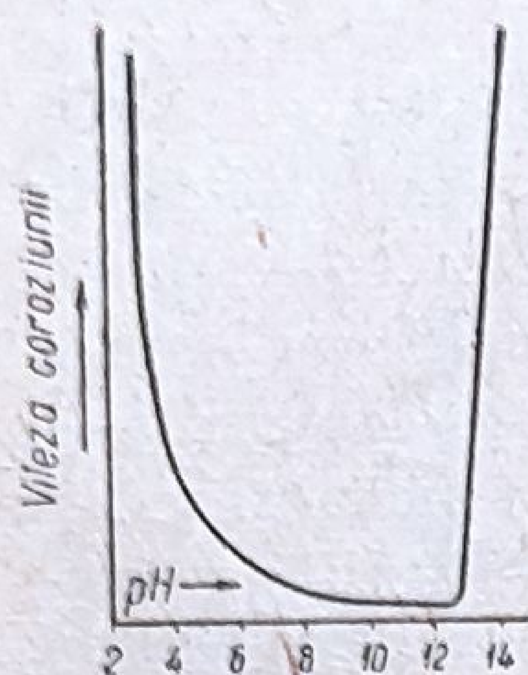
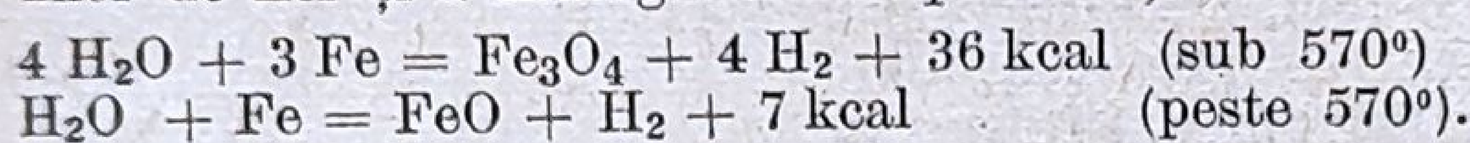


Fig. 409. — Dependența vitezei de coroziune a zincului de pH al mediului.

Orice acțiune care ușurează îndepărtarea sau rărirea stratului protector de pe metal contribue la sporirea coroziunii. Cl′ este elementul care stimulează cel mai puternic coroziunea și prin acțiunea acestuia se explică distrugerea rapidă a majorității metalelor ce vin în contact cu apa de mare. Un rol enorm îl joacă chiar oxigenul disolvat în apă, care grăbește coroziunea prin faptul că leagă produsele inițiale ale acesteia din urmă. In cazul când metalul se află atât sub acțiunea unui stimulent cât și a unui inhibitor al coroziunii, stabilitatea metalului depinde în mare măsură de raportul dintre concentrațiile acestora. (fig. 410.)

45. Foarte interesantă este metoda electrică de protecție a cazanelor cu aburi împotriva coroziunii. In cazan se așează un anod izolat de pereții cazanului, ce servesc în acest timp de catod. Curentul slab ce trece printr'o astfel de instalație acționează asemenea unui element galvanic de Zn—Fe (fig. 408 *A*), înăbușind reacția inițială electrochimică a procesului de coroziune și îndepărtând astfel coroziunea. Totodată curentul oprește depunerea stratului compact de săruri calcaroase pe pereții cazanului. Cheltuiala de energie electrică a acestui proces însumează numai 2 kWh pe zi pe 100 m^2 de suprafață de cazan.

46. Reacția fierului cu vaporii de apă la temperaturi înalte duce la formarea oxizilor de fier și a hidrogenului după ecuația:



$$4\,H_2O + 3\,Fe = Fe_3O_4 + 4\,H_2 + 36\ \text{kcal} \quad (\text{sub } 570^\circ)$$



$$H_2O + Fe = FeO + H_2 + 7\ \text{kcal} \quad (\text{peste } 570^\circ).$$

Deoarece ambele procese sunt reversibile, fiecărei temperaturi îi corespunde o anumită stare de echilibru. De exemplu la 700° această stare se caracterizează prin raportul presiunilor parțiale dintre vaporii de apă și hidrogen, aproximativ egal cu 0,4. O ridicare a temperaturii duce la creșterea acestui raport, iar coborîrea ei la micșorarea raportului. Rezultă că la temperaturi relativ joase, oxigenul se combină de preferință cu fierul, iar la temperaturi înalte cu hidrogenul. Pe utilizarea reacției de mai sus se bazează una din metodele tehnice de obținere a hidrogenului. Procesul se desfășoară de obiceiu la o temperatură de 700°. Fierul oxidat se reduce prin încălzire la incandescență într'un curent de gaz de apă sau de gaz de gazogen, reintrând apoi din nou în ciclu.

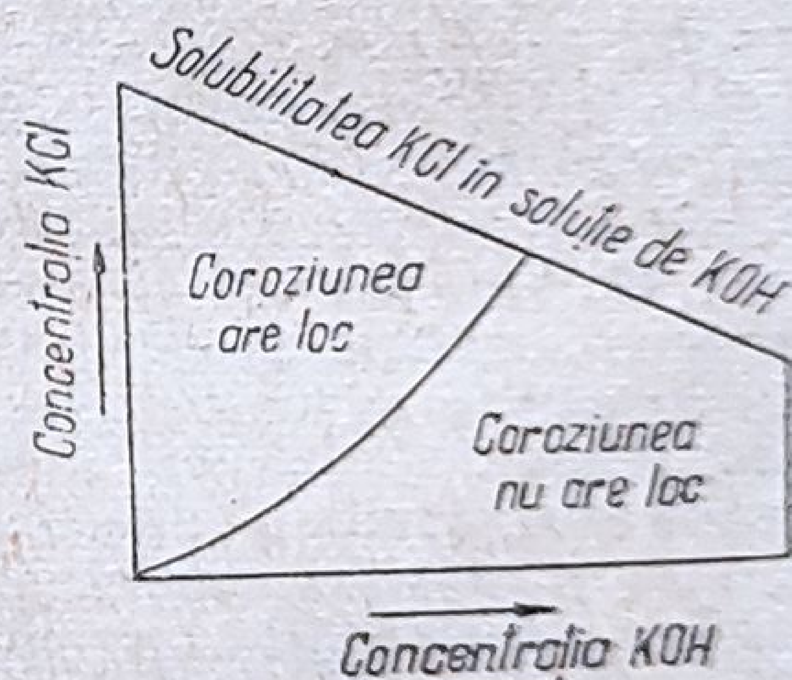


Fig. 410. — Influența amestecului de KOH și KCl asupra coroziunii Fe.

In compușii lor stabili, Fe, Co și Ni sunt aproape exclusiv *bi-și trivalenți*. Pentru fier sunt îndeobște caracteristice ambele valențe, la trecerea însă spre cobalt și în special spre nichel trivalența trece din ce în ce mai mult pe al doilea plan. Derivații elementelor studiate având alte valențe sunt mai mult sau mai puțin stabili și n'au o importanță practică.

47. Mai jos redăm o tabelă comparativă a căldurilor de formare a unor produși ai nichelului bivalent și ai fierului trivalent (kcal-gr-echivalent):

NiF_2	$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiJ_2	NiO	NiS	$NiSe$	$NiTe$	Fe_2O_3	$FeCl_3$
79	37	27	11	29	10	7	5	33	32

Căldurile de formare a compușilor Co și Fe bivalent au valori foarte apropiate față de derivații analogi ai nichelului.

48. Derivații Fe, Co și Ni *monovalenți* sunt cunoscuți în special sub forma de complecși nitroși. Dintre compușii fierului avem sărurile roșii cu compoziția $K[Fe(NO)_2S]$ și $K[Fe(NO)_2S_2O_3]$. Prima dintre aceste săruri se poate obține prin acțiunea unei baze asupra produsului de reacție dintre NO cu sulfura de fier aflată în suspensie într'o soluție de Na_2S; cea de a doua se formează trecând NO printr'o soluție de $FeSO_4$, ce conține $Na_2S_2O_3$. Derivații cobaltului și nichelului, deși apropiați de acest tip, au o compoziție oarecum diferită, $K_3[E(NO)_2(S_2O_3)_2]$, reprezentând cristale de culoarea bronzului (CO) sau albastre (Ni) ușor solubile în apă. Ele se formează la păstrarea amestecului unei sări oarecare a metalului corespunzător cu $Na_2S_2O_3$ într'un mediu de NO. Sunt relativ stabile, deoarece pot fi disolvate în apă și separate din nou din soluție fără să se descompună.

Prin reducerea $K_2[Ni(CN)_4]$ cu potasiu metalic în amoniac lichid, se poate obține, sub forma unei substanțe roșii amorfe, un complex cianic al nichelului monovalent cu compoziția $K_2[Ni(CN)_3]$. In aer aceasta se descompune destul de repede. Derivați asemănători ai Fe și Co monovalenți se formează în soluții, la reducerea pe cale electrolitică a $K_4[Fe(CN)_6]$ sau $K_4[Co(CN)_6]$. Prin reacție cu apa $K_2[Ni(CN)_3]$ degajă încet hidrogen, iar în prezența NO formează compușii roșii portocalii, având formula $K_2[Ni(NO)(CN)_3]$. O adiție care decurge tot așa de ușor ca și aceea a oxidului de carbon la $K_2[Ni(CN)_3]$ dă ca rezultat un produs galben deschis cu compoziția $K_2[Ni(CN)_3CO]$, cu tendințe de autodescompunere cu formare de $Ni(CN)_2$ și $Ni(CO)_4$.

Prin reacția NiJ_2 cu pulbere de zinc într'o atmosferă de NO se poate obține prin încălzire, o nitroiodură de nichel cu compoziția $Ni(NO)J$. Aceasta reprezintă o substanță cristalizată de culoare verzuie-neagră, puțin solubilă în apă, de care e descompusă lent. S'au obținut de asemenea cloruri și bromuri analoage.

Monovalența elementelor din familia fierului la toți compușii studiați este numai formală. Principial NO poate să participe la formarea compușilor nu numai cu o moleculă neutră sau cu un radical monovalent pozitiv (vezi IX § 7, 17), dar și cu un radical monovalent negativ. Astfel prin acțiunea NO asupra soluției de Na sau Ba în amoniac lichid s'a obținut NaNO și $Ba(NO)_2$, ce au un caracter salin (nefiind identice cu sărurile respective ale acidului hipoazotos). Pe de altă parte studiul $K_2[Ni(CN)_3]$ a arătat că acest complex este diamagnetic, putând deci să corespundă structurii $K_4[Ni_2(CN)_6]$ cu o legătură directă de valență între atomii de nichel.

49. Derivatul cianic al nichelului, în care ultimul este din punct de vedere formal *zerovalent*, corespunde formulei $K_4[Ni(CN)_4]$. El se formează prin acțiunea potasiului metalic în exces asupra soluției de $K_2[Ni(CN)_4]$ în amoniac lichid. In stare liberă acest complex reprezintă o substanță amorfă foarte nestabilă de culoarea cuprului.

Compușii oxigenați ai elementelor bivalente din familia fierului formează un șir de *protoxizi* cu formula generală EO. Oxizii ce fac parte dintre aceștia sunt: FeO, negru, CoO, cenușiu-verde și NiO verde, care în mod practic sunt insolubili în apă și în baze, însă ușor solubili în acizi. Cu ajutorul hidrogenului ei pot fi reduși până la metal, la temperaturi înalte, iar ușurința cu care are loc reducerea crește întrucâtva în seria Fe-Co-Ni.

50. Oxidul de Fe poate fi obținut cel mai ușor (dar nu în stare perfect pură), încălzind Fe_2O_3 într'un curent de H_2 sau CO, iar oxizii de Co și Ni prin calcinarea carbonaților lor, în absența aerului. Prin structura lor cristalină, toți trei oxizii aparțin tipului NaCl. Punctele lor de fuziune se află la 1377°, respectiv 1810° și 1990°. O aplicare practică directă a găsit-o până acum numai NiO, care e folosit în special în industria sticlei (pentru colorarea sticlei în cenușiu), cât și în industria grăsimilor în care NiO (mai precis nichelul metalic pulverizat provenit din acest oxid prin reducere cu hidrogen), servește ca un catalizator la transformarea uleiurilor vegetale lichide în uleiuri solide.

Hidroxizii de Fe, CO și Ni ce corespund oxizilor EO, au formula generală $E(OH)_2$ și se pot obține numai pe cale indirectă. Ei sunt practic insolubili în apă și se utilizează de obiceiu în soluții cu baze puternice; sunt însă ușor solubili în ac zi slabi ca de pildă acidul acetic. Din punct de vedere chimic hidroxizii studiați se caracterizează deci prin însușiri *bazice*.

O metodă generală pentru obținerea hidroxizilor $E(OH)_2$ este reacția dintre soluțiile sărurilor corespunzătoare ale Fe și analogilor săi cu bazele puternice. Precipitatele ce se formează, $Fe(OH)_2$ alb, $Co(OH)_2$ roz-roșu și $Ni(OH)_2$ verde, se deosebesc foarte mult între ele în raport cu oxigenul din aer. In timp ce $Ni(OH)_2$ nu reacționează cu acesta, iar $Co(OH)_2$ reacționează încet [numai până la $Co(OH)_3$, brun cafeniu], hidratul protoxidului de fier absoarbe energic oxigenul devenind repede sub acțiunea acestuia *hidroxidul* de fier, roșu-brun [$Fe(OH)_3$]. Ca produși intermediari ai oxidării se formează derivați hidroxilici colorați în nuanțe verzui (dela verde palid până la aproape negru), care conțin simultan fier bi- și trivalent. De aceea $Fe(OH)_2$ pur se poate obține numai în absența totală a oxigenului (chiar și a aceluia disolvat în reactivii lichizi).

51. In procesul neutralizării soluțiilor acide, hidroxizii de Fe, Co și Ni precipită la valori de pH 5,5 respectiv 6,8 și 6,7. Acțiunea bazelor asupra sărurilor de cobalt duce de obicei la început la formarea sărurilor albastre bazice, ce de abia apoi trec încetul cu încetul în $Co(OH)_2$, roz-roșu.

52. Semne vizibile de însușiri amfotere la hidroxizii studiați manifestă numai $Co(OH)_2$, solubil într'un exces puternic de bază concentrată, colorând lichidul în albastru-violet. Unii dintre *cobaltiții* ce se formează, se separă și în stare cristalizată, ca de exemplu $Na_2[Co(OH)_4]$ și $Ba_2[Co(OH)_6]$ roșu-violeți.

Sărurile acizilor puternici formate din cationii bivalenți $E^{\cdot\cdot}$ sunt mai toate ușor solubile în apă, iar soluțiile lor arată după hidroliză o reacție slabă. Printre sărurile greu solubile se numără multe săruri ale acizilor relativ slabi, în special derivații anionilor de CO''_3 și PO'''_4.

Ionii hidratați de $E^{\cdot\cdot}$ sunt colorați în diferite culori: [$Fe^{\cdot\cdot}$] verde pal, [$Co^{\cdot\cdot}$] roz-roșiatic și [$Ni^{\cdot\cdot}$] verde aprins. Aceleași colorațiuni sunt caracteristice și pentru sărurile de cristale hidratate, pe care le formează aceștia (hidrații de $E^{\cdot\cdot}$) precum și pentru soluțiile acestor săruri în apă. Dimpotrivă, în stare anhidră sărurile sunt colorate fiecare diferit și culorile lor nu coincid întotdeauna cu colorația proprie a ionilor de Fe^{++}(incolor), Co^{++}(roșiatic) și Ni^{++}(galben), ci depind de asemenea și de natura anionului.

Sarea cea mai importantă din punct de vedere practic este sulfatul de fier hidratat, cristalin, cu compoziția $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, așa numitul *calaican*, care se utilizează pe larg împotriva agenților dăună ori agriculturii, în industria cernelii și a vopselelor, la vopsirea lânii, în conservarea lemnului, etc. Cristalele ma i de culoare verde deschisă ale calaicanului se svântă parțial când sunt păstrate în aer, iar fierul bivalent se oxidează treptat în trivalent. O asemenea comportare față de oxigenul din aer e caracteristică nu numai pentru calaican, ci și pentru alte săruri ale oxidului de fier. In contrast cu derivații $Fe^{\cdot\cdot}$, sărurile cobaltului și nichelului bivalent nu se modifică sub acțiunea oxigenului.

53. Majoritatea sărurilor elementelor bivalente din familia fierului se pot obține cel mai ușor prin disolvarea metalelor (sau a oxizilor lor) în acizii respectivi. In legătură

cu aceasta, e interesant faptul că reacţia Fe la rece, cu soluţiile diluate de oxidanţi puternici ca HNO_3 şi $HClO_3$ etc., determină formarea de săruri ale fierului bivalent. Deşi derivaţii acestora sunt foarte otrăvitori, asemenea otrăviri nu se produc în realitate, deoarece ei se oxidează foarte uşor în organism, transformându-se în derivaţi neotrăvitori ai Fe^{3+}

54. Schimbarea coloraţiei prin deshidratare se manifestă brusc în cazul $CoCl_2$, ale cărei cristale hidratate au colorile arătate în tabela comparativă de mai jos (x = numărul moleculelor de apă de cristalizare) :

x	6	4	2	1½	1	0
culoare .	roz	roşu	roz-violet	albastru violet închis	albastru-violet	albastru deschis

$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, care se deshidratează parţial chiar la temperatura obişnuită, capătă — în funcţie de gradul de umiditate al aerului — coloraţia unuia sau a altui cristal hidratat (sau una intermediară, dacă sunt coexistenţi). Pe aceasta se bazează îndeosebi folosirea vatei sau stofei îmbibate în soluţia acestui produs, ca *higrometru*, servind la determinarea (în cazul de faţă, aproximativă) a umidităţii din aer. La temperaturi ridicate pierderea parţială a apei legată de ionul de cobalt are loc chiar în soluţie şi în acelaşi timp se produce prin încălzire o schimbare a colorii. In aceeaşi direcţie acţionează şi adăugarea diferitelor substanţe (de exemplu : $CaCl_2$, HCl concentrat, alcool), ce înlesnesc deshidratarea $Co^{\cdot\cdot}$ şi înlocuirea moleculelor de apă din sfera interioară prin ioni Cl^-.

55. In stare anhidră majoritatea sărurilor de Fe^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+} pot asocia până la 6 molecule de amoniac. Apa descompune de asemenea *amoniacaţii complecşi* într'o măsură mai mare sau mai mică, când se separă oxizii metalelor respective după schema



$$[E(NH_3)_6]Cl_2 + 6\,H_2O \rightleftarrows E(OH)_2 + 4\,NH_4OH + 2\,NH_4Cl$$

Deoarece stabilitatea amoniacaţilor creşte după şirul Fe^{2+}—Co^{2+}—Ni^{2+} derivaţii Fe^{2+} sunt aceia ce se supun celei mai complete hidrolize. Totuşi, la concentraţii foarte mari de amoniac şi de săruri amoniacale, amoniacaţii fierului pot fi obţinuţi din soluţie apoasă (în absenţa oxigenului). In cazul Co^{2+} şi mai ales Ni^{2+} echilibrul se deplasează şi mai uşor spre stânga sub acţiunea amoniacului în exces cât şi a sărurilor NH_4. Aceasta este în legătură cu faptul că amoniacul (spre deosebire de bazele tari) precipită hidronizii $E(OH)_2$ incomplet, iar în prezenţa unei concentraţii puternice de săruri amoniacale precipitarea poate să nu se producă deloc. Pe acelaşi plan cu oprirea hidrolizei amoniacaţilor, sărurile amoniacale înlesnesc şi disolvarea hidroxizilor $E(OH)_2$ numai prin sporirea concentraţiei ionilor $NH_4^{\cdot}$ potrivit schemei



$$E(OH)_2 + 2\,NH_4^{\cdot} \rightleftarrows E^{\cdot\cdot} + 2\,NH_4OH$$

In funcţie de natura E^{2+} acţiunea oxigenului din aer se resfrânge diferit asupra amoniacaţilor studiaţi. Ca o consecinţă a oxidării rapide a $Fe(OH)_2$ care trece în $Fe(OH)_3$ — practic insolubil — echilibrul reacţiei de hidroliză arătată mai sus se deplasează tot timpul spre dreapta, ceea ce duce la totala descompunere a amoniacaţilor. In timpul oxidării, ce are loc cu uşurinţă, a Co^{2+} până la Co^{3+} într'un mediu amoniacal şi prin intermediul oxigenului din aer, se formează dimpotrivă amoniacaţii şi mai stabili ai cobaltului trivalent In sfârşit, asupra amoniacaţilor de nichel în soluţie, oxigenul nu acţionează deloc. Dintre aceştia, sarea cu compoziţia $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ este atât de greu solubilă, încât poate fi utilizată la determinarea cantitativă a nichelului.

Afară de amoniacaţi se cunoaşte un şir de compuşi complecşi ai Fe^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+} cu diferite substanţe organice (care conţin în special grupuri hidroxilice), mulţi dintre aceşti complecşi caracterizându-se printr'o mare stabilitate. Constantele nestabilităţii ionilor $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ şi $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ sunt egale cu $8 \cdot 10^6$ respectiv $2 \cdot 10^9$.

56. *Sărurile halogenate* ale Fe^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+} cristalizează în condiţii normale, în cea mai mare parte cu 6 molecule de H_2O şi (cu excepţia fluorurilor) sunt uşor solubile atât în apă cât şi în alcool. Multe din ele sunt delicvescente, iar prin încălzire, în stare anhidră, sublimează. Prin cristalizare comună cu sărurile respective ale metalelor alcaline, ele formează uşor săruri duble (în special de tipul $M[EHal_3]$) ce conţin uneori şi apă de cristalizare. In stare anhidră, coloraţia sărurilor halogenate ale elementelor studiate depinde mult de natura anionului, după cum se vede din comparaţia de mai jos a colorilor :

	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Fe^{2+} . .	incolor	incolor	verde-gălbui	roşu-cafeniu
Co^{2+} . .	roşiatic	albastru pal	verde	cenuşiu-verde
Ni^{2+} . .	gălbui	galben-cafeniu	cafeniu închis	negru

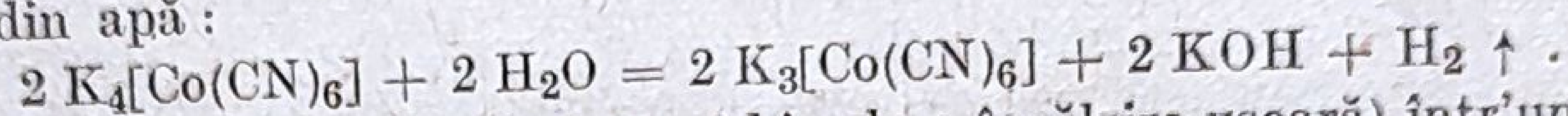
Comportarea foarte diferită a $CoCl_2 \cdot H_2O$ și a $NiCl_2 \cdot H_2O$ față de acetonă, în care prima sare e ușor solubilă, iar cea de a doua aproape insolubilă, poate fi utilizată pentru separarea cobaltului și nichelului.

57. *Cianurile* elementelor bivalente din familia fierului apar sub formă de precipitate amorfe gălbui-cafenii (Fe), cenușii-roșu (Co) sau verzi (Ni), prin adăugare de KCN la soluțiile sărurilor respective. In exces de KCN aceste precipitate se disolvă ușor, formând *cianuri complexe* ale căror însușiri diferă esențial la toate cele trei elemente studiate.

58. Cea mai simplă este comportarea nichelului. In prezența unui exces de CN', precipitatul ce se depune inițial se disolvă din nou, formându-se anioni galbeni complecși $[Ni(CN)_4]''$. Sărurile metalelor alcaline ce corespund complecșilor de mai sus, de exemplu $Na_2[Ni(CN)_4] \cdot 3\ H_2O$, galben sau $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, portocaliu, liberează ușor apa de cristalizare și sunt solubile în apă. Acizii puternici îi descompun, separând $Ni(CN)_2$. Ionul de $[Ni(CN)_4]^{2-}$ are structura pătrată, cu atomul de Ni în centru. Constanta lui de instabilitate este egală cu $3 \cdot 10^{-16}$

Prin adăugare continuă de KCN la soluția ce conține ioni de $[Ni(CN)_4]''$, coloarea lichidului trece din portocaliu în roșu. Această schimbare a colorii este condiționată de formarea printr'un mare exces de CN', a ionului complex $[Ni(CN)_6]''''$.

59. Tratarea $Co(CN)_2$ cu cianura de potasiu (la rece), duce la formarea unei soluții, care se înverzește treptat, iar la o concentrație suficientă se separă un precipitat cristalin de coloare violetă, cu compoziția $K_4[Co(CN)_6]$. Spălat cu eter sau cu alcool (pentru îndepărtarea apei), acest precipitat poate fi păstrat fără să se modifice, însă numai în absența oxigenului, care oxidează ușor Co^{2+} transformându-l în Co^{3+}. In apă rece $K_4[Co(CN)_6]$ se disolvă ușor, lichidul căpătând o coloare roșie, la încălzirea soluției însă se produce o oxidare a Co^{2+}care (dacă oprim accesul oxigenului din aer) se efectuiază pe socoteala ionilor de hidorgen din apă:



$$2\ K_4[Co(CN)_6] + 2\ H_2O = 2\ K_3[Co(CN)_6] + 2\ KOH + H_2 \uparrow .$$

Această reacție se desfășoară foarte lesne (chiar la o încălzire ușoară) într'un exces de ioni CN'. Astfel $K_4[Co(CN)_6]$ (la fel ca și alte cianuri complexe ale cobaltului bivalent), este extrem de nestabilă în condiții obișnuite. Constanta de nestabilitate a ionului complex $[Co(CN)_6]^{4-}$ este egală cu $8 \cdot 10^{-20}$.

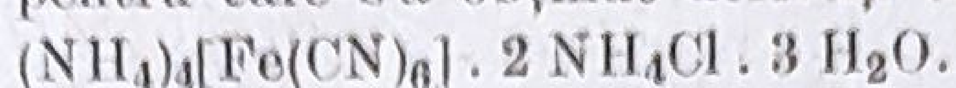
60. Prin acțiunea KCN în exces asupra soluțiilor de săruri de $Fe^{\cdot\cdot}$, precipitatul inițial al cianurii de fier se disolvă din nou, din cauza formării anionilor complecși $[Fe(CN)_6]''$ Ultimii corespund *acidului ferocianhidric* $H_4[Fe(CN)_6]$ din ale cărui săruri (denumite *ferocianuri* sau *cianuri de fier*), cea mai importantă din punct de vedere practic este aceea de potasiu, ce se separă în soluții sub formă de cristale hidratate galbene, cu compoziția $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\ H_2O$, ce-și pierde apa de cristalizare la 87°. Deoarece această sare era obținută înainte vreme prin tratarea diferitelor deșeuri dela abatoare (în special sânge) cu potasă și pilitură de fier, ea și-a păstrat în limba rusă numele de „sare galbenă de sânge". Ferocianura de potasiu e folosită în special în industria vopselelor minerale. Ca produs de bază pentru obținerea ei servește actualmente masa de purificare a uzinelor de gaz în care sunt concentrați compuși cianici ce se separă împreună cu gazul de iluminat în timpul distilării uscate a cărbunilor de pământ.

Anionul complex $[Fe(CN)_6]''''$ este foarte stabil și de aceea soluțiile de ferocianuri nu reacționează nici cu ionii $Fe^{\cdot\cdot}$ și nici cu cei ai CN'. El este pe deplin stabil și față de aer, acizi și baze și ca atare nu este otrăvitor. Desprinderea primilor doi hidrogeni din $H_4[Fe(CN)_6]$ ce se referă la acizi foarte puternici, se desfășoară foarte activ, iar disocierea ulterioară e mult mai slabă ($K_3 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-5}$. Dintre sărurile derivate din metale alcaline și în parte alcalino-pământoase, unele sunt ușor solubile în apă, în schimb însă majoritatea sărurilor metalelor bivalente grele sunt greu solubile.

Dintre cationii trivalenți unii formează de asemenea cu anionul ferocianurii acide, compuși greu solubili. In legătură cu aceasta trebue îndeosebi menționate sarea albastră a fierului trivalent cu compoziția $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, denumită „albastru de Berlin" și care e folosită ca vopsea minerală. In apă și acizi albastrul de Berlin este practic insolubil, bazele însă îl descompun degajând $Fe(OH)_3$. Formarea acestui compus folosește adesea în analiza chimică la identificarea ionilor de $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

61. Prin acțiunea HCl asupra unei soluții concentrate de $K_4[Fe(CN)_6]$, acidul ferocianhidric liber se poate separa sub forma unui precipitat alb. In stare uscată, el este pe deplin stabil, în prezența umezelii, însă se oxidează parțial în aer și se înălbăstrește treptat. In apă și în alcool $H_4[Fe(CN)_6]$ este ușor solubil. Insușirea sa cea mai caracteristică este

tendința pronunțată pentru formarea de complecși. Indeosebi sunt interesați produșii cristalini de adiție ai acidului sulfuric și care au compoziția : $H_4[Fe(CN)_6] . 5 H_2SO_4$ și $H_4[Fe(CN)_6] . 7 H_2SO_4$. Afară de compușii anorganici, ferocianura acidă poate să dea produși de adiție și cu substanțe organice ce conțin oxigen (eteri, alcooli, aldehide etc.). Dintre aceștia cea mai mare importanță o are complexul cristalin incolor cu eter, având compoziția $H_4[Fe(CN)_6] . 2 (C_2H_5)_2O$ și care se formează prin reacția ambelor substanțe între ele. Deoarece el este mai greu solubil în apă decât acidul ferocianhidric, îl obținem folosindu-ne de formarea acestui complex, din care eterul se îndepărtează printr'o încălzire atentă. Tendința de a forma produși complecși se păstrează până la un anumit grad și la sărurile $H_4[Fe(CN)_6]$, pentru care s'a obținut derivați complecși ca de pildă :



$$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] . 2 NH_4Cl . 3 H_2O.$$

62. *Rodanurile* $E(SCN)_2$ sunt ușor solubile în apă. Din soluții se separă sub formă de $Fe(SCN)_2 . 3 H_2O$ (verde), $Co (SCN)_2 . 3 H_2O$ (violet) și $Ni(SCN)_2 . 1^1/_2 H_2O$ (galben-cafeniu). Cu rodanurile metalelor alcaline și ale amoniului se formează ușor compuși complecși, în special de tipul $M_2[E(SCN)_4]$ și $M_4[E(SCN)_6]$. Pentru cobalt este mai caracteristic primul dintre aceștia, pentru fier cel de al doilea, la nichel însă alegerea primului sau celui de al doilea tip depinde mult de natura metalului alcalin. De exemplu, sărurile de sodiu și de potasiu se separă de obiceiu sub forma următorilor compuși : $Na_2[Ni(SCN)_4] . 8 H_2O$ (verde aprins) și $K_4[Ni(SCN)_6] . 4 H_2O$.

Complecșii rodanați ai : Fe^{2+} Co^{2+} și Ni^{2+} sunt relativ puțin stabiliți, prin caracterul disocierii lor în soluție, aparțin clasei sărurilor duble. Cele mai interesante dintre ele sunt derivații cobaltului, care în majoritatea lor au în stare anhidră o coloare albastră intensă. Prin disolvare într'o cantitate mică de apă, această colorație se menține. Soluțiile au coloare roz-roșie caracteristică pentru $Co^{\cdot\cdot}$. Pe obținerea rodanurilor complexe se bazează metoda identificării cobaltului, adesea folosită în chimia analitică. Spre a mări sensibilitatea reacției se recurge de obiceiu la extragerea produsului, printr'un amestec de alcool isoamilic și eter. Pentru a nu se forma un strat separat de alcool și eter, ne putem folosi de un adaos de acetonă în soluție. Sensibilitatea reacției se ridică și mai mult în acest fel.

63. *Nitrații* $E(NO_3)_2$ se obțin la rece prin disolvarea metalelor respective în HNO_3 diluat. Sunt ușor solubili în apă și se separă din soluție la condiții obișnuite, sub formă de cristale hidratate cu compoziția $E(NO_3)_2 . 6 H_2O$. Nitrații cobaltului și nichelului își găsesc utilizare în industria ceramică la prepararea smalțurilor.

64. *Carbonați* Fe^{2+} pe de o parte și Co^{2+} și Ni^{2+} pe de alta, diferă întru câtva prin procedeul de obținere. Carbonatul fierului bivalent este un precipitat alb și se formează prin acțiunea carbonaților neutri solubili (de exemplu Na_2CO_3) asupra sărurilor de $Fe^{\cdot\cdot}$. In stare umedă el se înverzește repede, apoi devine brun în contact cu aerul, printr'o hidroliză ce se desfășoară lent și prin oxidare cu formare de $Fe(OH)_3$. In apa ce conține CO_2 carbonatul Fe^{2+} se disolvă vizibil pe baza reacției ce decurge după schema :



$$FeCO_3 + CO_2 + H_2O = Fe(HCO_3)_2.$$

$Fe(HCO_3)_2$, cunoscut doar în soluție, se descompune ușor (în special prin încălzire), degajând în acelaș timp CO_2 și apă din care cauză $FeCO_3$, practic insolubil în apă curată, în aer trece în $Fe(OH)_3$. Formarea ușoară a $Fe(HCO_3)_2$ face ca în apele naturale să se găsească foarte des fier disolvat. Descompunerea ulterioară a acestui compus determină (pe acelaș plan cu descompunerea bicarbonaților de Ca și Mg) formarea crustei de piatră în cazanele cu abur și a cărei coloare e cu atât mai intens roșu-brună, cu cât conține mai mult oxid de fier. In natură se întâlnesc uneori mari aglomerări de $FeCO_3$ sub forma mineralului numit siderit, foarte bogat în fier.

65. Prin acțiunea carbonaților neutri asupra derivaților solubili ai $Co^{\cdot\cdot}$ și $Ni^{\cdot\cdot}$, ei precipită sărurile lor carbonice *bazice*. Carbonații neutri ai ambelor elemente precipită (sub formă de cristale hidratate, respectiv violet-roșu și verde pal cu compoziția $ECO_3 . 6 H_2O$) numai prin acțiunea *carbonaților acizi ai* metalelor alcaline (de exemplu $NaHCO_3$), asupra soluțiilor sărurilor lor. Produșii : $CoCO_3$ anhidru (roșu aprins) și $NiCO_3$ (albastru-verzui), se pot obține prin încălzirea hidraților cristalini într'un tub închis la 140°. Cu sărurile carbonice ale metalelor alcaline și ale amoniului, carbonații Co^{2+} și Ni^{2+} formează săruri duble greu solubile în apă, de tipul $M_2[E(CO_3)_2]$, care se separă în cea mai mare parte cu 4 molecule de apă de cristalizare.

66. *Oxalații* Fe^{2+} Co^{2+} și Ni^{2+} sunt greu solubili în apă și de obiceiu se separă din soluții sub formă de cristale hidratate cu compoziția $EC_2O_4 . 2H_2O$. Cu oxalații metalelor alcaline ei formează ușor săruri duble de tipul $M_2[E(C_2O_4)_2]$, ce conțin un număr oarecare

de molecule de apă de cristalizare (cel mai des 6). In timp ce oxalaţii dubli de Co şi Ni sunt greu solubili în apă, derivaţii respectivi ai Fe sunt în majoritatea lor solubili. Sarea galbenă-aurie cu compoziţia $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 2\ H_2O$ e întrebuinţată în fotografie (ca developant.)

67. *Sulfaţii* elementelor studiate se separă din soluţii de obicei sub formă de cristale hidratate, cu compoziţia $ESO_4 \cdot 7\ H_2O$. Pentru sulfatul de nichel este caracteristic şi cristalul hidratat cu compoziţia $NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$, care e cunoscut sub două forme: albastru şi verde. Primul se separă în intervalul dintre 31,5...53,3°, iar al doilea la temperaturi mai ridicate. In stare anhidră, $FeSO_4$ este albicios, $CoSO_4$ roşu şi $NiSO_4$ galben. Cu sărurile sulfurice ale metalelor alcaline, toţi trei sulfaţii formează uşor compuşi dubli de tipul alaunilor $M_2[E(SO_4)_2] \cdot 6\ H_2O$. Printre aceştia se numără în special „sarea lui Mohr"(galben deschis), adică $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2] \cdot 6\ H_2O$, care se utilizează la analizele chimice. Sarea de nichel, albastru-verde, analoagă prin compoziţie, serveşte de asemenea ca material de bază la nichelare. Pentru fier s'a separat şi un acid complex liber cu formula $H_2[Fe(SO_4)_2]$. Sulfaţii de Fe, Co şi Ni se întâlnesc uneori în natură, unde iau naştere ca rezultat al oxidării sulfurilor respective.

68. *Sulfurile* de Fe^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+} se depun prin adăugare de $(NH_4)_2S$ la soluţiile sărurilor lor, sub formă de precipitat negru, practic insolubil în apă. Indată după precipitare, toate trei sulfurile ES sunt uşor solubile în acizi diluaţi, chiar în cei foarte slabi, ca de exemplu acidul acetic. In stare de soluţie, CoS şi NiS devin compuşi greu solubili, în timp ce comportarea FeS faţă de acizi nu se schimbă esenţial. In aer, precipitatul umed al sulfurii de fier se oxidează uşor şi trece în $FeSO_4$. Sulfurile de cobalt şi nichel formează foarte uşor soluţii coloidale.

Toate cele trei sulfuri se întâlnesc în natură şi pe lângă precipitarea din soluţiile apoase, ele se mai pot obţine şi printr'o reacţie energică între elementele respective, sub acţiunea căldurii. Ele cristalizează după tipul NiAs (fig. 386). O utilizare practică îşi găseşte în special FeS, care serveşte de obicei ca produs de bază la obţinerea hidrogenului sulfurat în laborator. Hidrosulfura de fier $[Fe(SH)_2]$ sau sarea bazică ce-i corespunde $[Fe(SH)OH]$ este partea componentă esenţială a unor nămoluri medicinale.

69. *Azoturile* elementelor din familia fierului cu formula generală E_3N_2 se pot obţine, după cum se pare, prin încălzirea precipitatelor ce se depun la reacţia dintre KNH_2 şi soluţiile sărurilor respective, în amoniac lichid. In stare liberă ele n'au fost încă separate.

Azotura de nichel cu compoziţia Ni_3N s'a obţinut printr'o încălzire de lungă durată a Ni fărâmiţat mărunt, într'o atmosferă de amoniac. Ea reprezintă o pulbere neagră-cenuşie, stabilă în raport cu umezeala şi oxigenul din aer.

De-a-lungul şirului Fe-Co-Ni, *trivalenţa* elementelor devine din ce în ce mai puţin caracteristică. In cazul fierului, derivaţii Fe^{2+} şi Fe^{3+} sunt la fel de numeroşi, atât între compuşii simpli cât şi între cei complecşi. Pentru Co^{3+} se cunoaşte un număr destul de mare de complecşi existenţi, dar foarte puţine săruri, care însă se deosebesc prin nestabilitatea lor. In sfârşit, printre derivaţii N^{3+} s'au obţinut până acum (dar n'au fost separaţi, în stare liberă, de impurităţi) numai oxidul şi hidratul lui.

Compuşii E^{3+} cu oxigenul formează un şir de *oxizi*. Dintre aceştia *oxidul de fier* (Fe_2O_3) se poate obţine prin deshidratarea hidroxidului $[Fe(OH)_3]$, care trece într'o pulbere roşie-brună. în natură se întâlnesc destul de des mari aglomerări de Fe_2O_3, care servesc ca minereuri de bază pentru extragerea fierului. Unele varietăţi naturale de Fe_2O_3 sunt folosite ca vopsele minerale (sub denumirea tehnică de „ocruri"), galben, roşu, ocru de fier, etc.

Oxidul negru-brun *de cobalt* (Co_2O_3) şi *oxidul* negru-cenuşiu *de nichel* (Ni_2O_3) se obţin prin încălzirea prudentă a nitraţilor respectivi $E(NO_3)_2$, la circa 300°. Oxidul de cobalt îşi găseşte aplicaţia în industria sticlei, la colorarea sticlei în albastru de diferite nuanţe. Oxidul de nichel obţinut prin descompunerea $Ni(NO_3)_2$ nu e un produs pur şi conţine întotdeauna mai puţin oxigen decât ar corespunde formulei Ni_2O_3. Sub acţiunea acizilor, oxizii de Co şi Ni

funcționează ca oxidanți foarte puternici. Astfel acidul clorhidric e oxidat până la clor liber.

70. Oxidul natural de fier, cunoscut sub denumirea de „miniu", servește în special la prepararea unui chit („*chitul lui Mendeleev*"), foarte folosit în laboratoarele chimice. Acest chit se obține prin topirea a 100 părți (în greutate) de colofoniu cu 25 de părți ceară, iar masei topite, bine amestecate, i se adaugă 40 de părți de miniu încălzit. Chitul lui Mendeleev aderă foarte tare de sticlă, metale etc., în special dacă le încălzim în prealabil puțin.

Datorită insolubilității în apă a oxizilor E_2O_3, *hidroxizii* corespunzători $E(OH)_3$ pot fi obținuți numai pe cale indirectă. Hidroxidul negru de nichel $Ni(OH)_3$ se formează tratând $Ni(OH)_2$ într'un mediu alcalin cu oxidanți foarte puternici, cum sunt clorul și bromul. In cazul cobaltului, oxidarea hidroxidului până la $Co(OH)_3$ decurge lent în aceleași condiții, sub acțiunea oxigenului din aer. Ambii hidroxizi tratați cu acizi nu dau săruri corespunzătoare, deoarece se produce o reducere a Co și Ni până la bivalență, iar reacția e însoțită (în absența substanțelor oxidabile) de punerea în libertate a oxigenului.

Spre deosebire de derivații respectivi ai cobaltului și nichelului, oxidul de fier hidratat se întâlnește adesea în natură sub formă de diferite minereuri, dintre care majoritatea se apropie de formula $FeO(OH)$ sau $(Fe_2O_3 \cdot H_2O)$. In acest mod ele conțin apă mai puțină decât ar corespunde hidroxidului normal de fier ($Fe(OH)_3$, adică $Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$). Ultimul se formează ușor prin oxidarea $Fe(OH)_2$ de către oxigenul din aer, sub formă de sediment amorf roșu-brun și deasemenea, prin precipitarea cu ajutorul bazelor a soluțiilor sărurilor de $Fe^{\cdots}$.

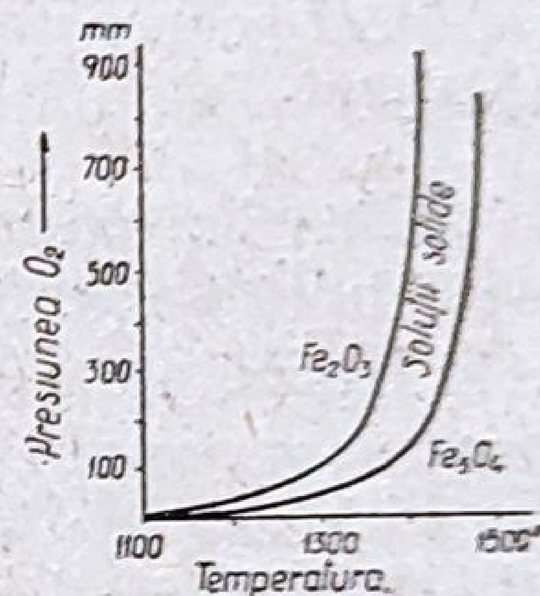


Fig. 411. — Echilibrul $Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4$.

Hidroxidul de fier este practic insolubil în apă (însă formează ușor soluții coloidale). Acizii diluați atacă lesne precipitatul proaspăt de $Fe(OH)_3$, iar ca rezultat al reacției se obțin sărurile respective de $Fe^{\cdots}$. Astfel hidroxidul de fier are un caracter *bazic*. Paralel el prezintă și foarte slabe proprietățile acide, deoarece când e proaspăt precipitat se disolvă în soluțiile concentrate fierbinți ale bazelor tari (nu însă în amoniac).

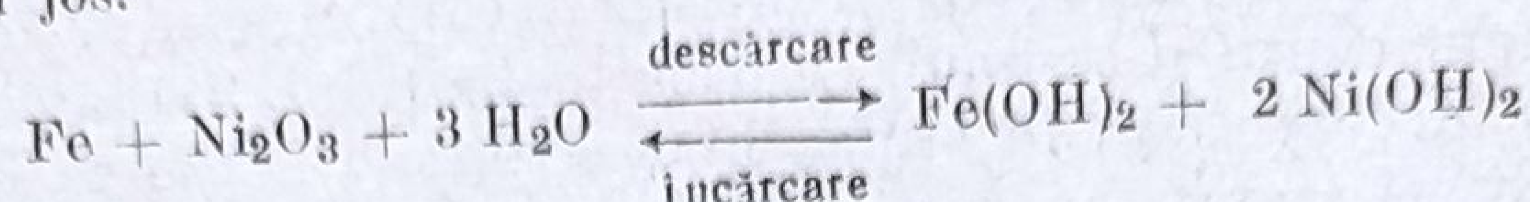
71. In procesul neutralizării soluțiilor acide ale sărurilor de Fe^{3+} hidroxidul feric se precipită dela pH = 2. Sărurile ce corespund funcției sale acide — *feriții* — sunt, din punct de vedere al compoziției, corespunzători aluminaților și provin dela *acidul feros* monobazic $HFeO_2$. Feriții galbeni de sodiu și de potasiu pot fi obținuți în stare cristalină din soluții de $Fe(OH)_2$, în hidrați concentrați cât și prin topirea Fe_2O_3 cu sodă sau potasă. Apa îi hidrolizează până la bazele respective și Fe_2O_3. Pe formare de $NaFeO_2$ și a hidrolizei ce urmează, se bazează unul din procedeele industriale de obținere a sodiului din sodă (metoda Levig). In afară de feriții metalelor alcaline se cunosc și feriții metalelor alcalino-pământoase, precum și a câtorva alte metale.

72. Ca derivat bazic al acidului feros ($HFeO_2$) și $Fe(OH)_2$ poate fi privit și mineralul de bază al fierului — *magnetitul* (sau oxidul feros magnetic), Fe_3O_4, ce se întâlnește deseori în masive mari. Oxidul negru de fier corespunzător se produce sub formă de scântei, prin prelucrarea la cald a fierului, precum și prin arderea prafului de fier în aer. Deoarece magnetitul natural nu se disolvă în acizi și baze și se deosebește printr'o conductibilitate electrică destul de mare, el e folosit câteodată la fabricarea electrozilor ce sunt întrebuințați la diferite electrolize. Echilibrul dintre Fe_3O_4 și Fe_2O_3 e arătat în fig. 411. La 1590° pero-

xidul de fier se topeşte, iar la temperaturi şi mai înalte are loc o nouă eliminare de oxigen cu formare de FeO. Un oxid analog magnetitului se cunoaşte şi pentru Co. El se formează uşor prin încălzirea Co_2O_3, iar la calcinare, la o temperatură mai înaltă, el trece în CoO.

73. Hidroxidul de cobalt cu un exces de o bază puternică poate forma săruri hidroxidice, dintre care unele au fost separate şi în stare cristalină. Ca exemplu poate fi dat *cobaltitul* verde de potasiu, $K_3[Co(OH)_6]$.

74. In afară de oxidarea $Ni(OH)_2$ pe cale pur chimică, oxidul poate trece în hidrat prin electrooxidare în mediu alcalin. Acest proces, în afară de faptul că foloseşte proprietăţile de oxidant activ al Ni_2O_3 pentru obţinerea curentului electric, el se află şi la baza funcţionării *acumulatorilor bazici*. Aceştia au un electrod făcut din pulbere de fier metalic iar celălalt dintr'un oxid de nichel hidratat. Ambii electrozi sunt cufundaţi într'o baie de KOH (căreia adesea i se adaugă LiOH, ce ridică sensibil capacitatea acumulatorului). Procesele chimice ce se produc la încărcarea şi descărcarea acumulatorului, sunt date în schema de mai jos.



$$Fe + Ni_2O_3 + 3\,H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$$

Tensiunea la bornele acumulatorului bazic în timpul descărcării e de cca 1,3 volţi, iar la încărcare de 1,7 volţi şi mai mult. La confecţionarea acumulatorilor bazici s'a început în timpul din urmă să se folosească cadmiul.

Spre deosebire de acumulatorul obişnuit cu plumb, acumulatorul alcalin suportă bine suprasarcina şi poate rămâne timp îndelungat neîncărcat. Datorită acestui fapt, precum şi greutăţii sale relativ mici cât şi marii stabilităţi la sdruncinături, acumulatorul bazic este deseori folosit în locul celui de plumb pentru deservirea diferitelor instalaţii mobile. Defectul esenţial al acumulatorului bazic îl constitue randamentul său mic în raport cu acela al acumulatorului cu plumb. De aceea, pentru instalaţii mai stabile, ultimul e de preferat.

Sărurile oxidului feric pot fi obţinute prin oxidarea sărurilor respective ale oxidului feros. Majoritatea acestora e uşor solubilă în apă. Deoarece caracterele bazice ale $Fe(OH)_3$ sunt destul de slabe în soluţii, sărurile fierului trivalent sunt supuse unei hidrolize puternice. Sărurile bazice insolubile ce se separă în acest caz în stare coloidală sau soluţiile derivaţilor $Fe^{\cdots}$ au o culoare galbenă, proprie lor. Aceasta nu corespunde coloraţiei ionului de $Fe^{\cdots}$, care e de fapt incolor (la fel cu ionul anhidru Fe^{3+}). Adăugându-se acizii respectivi în exces, hidroliza sărurilor $Fe^{\cdots}$ slăbeşte şi coloraţia soluţiilor lor devine mult mai palidă.

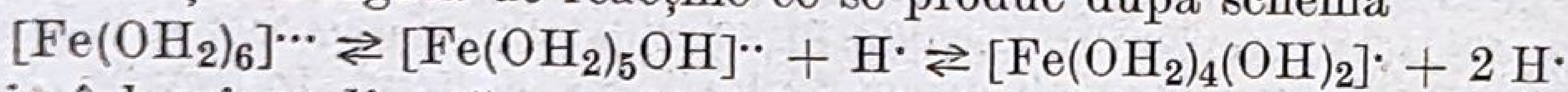
Dintre sărurile studiate, o deosebită importanţă practică o are *clorura ferică*, pe care o găsim de obicei în comerţ sub formă de cristale hidratate $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ delicvescente. Pe cale industrială această sare se obţine prin tratarea soluţiilor de Fe în HCl, cu clor liber. Clorura ferică e folosită în special în industria coloranţilor organici precum şi ca mordant în fabricarea vopselelor şi în industria poligrafică. Deoarece soluţiile $FeCl_3$ determină o rapidă coagulare a substanţelor albuminoide, ea se foloseşte uneori în medicină ca hemostatic.

Cu derivaţii respectivi ai metalelor alcaline şi ai amoniului, sărurile fierului trivalent formează adesea compuşi dubli; ca exemplu în această privinţă serveşte sarea cu compoziţia $MFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Foarte caracteristică pentru sărurile multor acizi slabi este formarea de săruri complexe. In unele cazuri se reuşeşte să se obţină derivaţi complecşi ai fierului trivalent şi ai unor ioni corespunzători (de exemplu CN′), la care sărurile aferente obişnuite nu pot fi separate din cauza puternicii lor nestabilităţi. Sărurile com lexe solubile de fier trivalent şi de multe substanţe organice se formează şi ele destul de uşor. Pe

aceasta se bazează în deosebi folosirea, de exemplu a sării de lămâie pentru îndepărtarea petelor de rugină de pe pânză.

Sărurile anhidre ale Fe^{3+} sunt deasemenea capabile să asocieze amoniacul (de exemplu $FeCl_3$ până la 6 molecule), totuşi astfel de complexe amoniacale hidrolizează total în apă. Amoniacaţii trivalenţi ai cobaltului se deosebesc dimpotrivă printr'o deplină stabilitate, iar cationul galben şi complex $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ formează cu o serie întreagă de anioni, săruri uşor cristalizabile, dintre care cele mai simple nu sunt cunoscute pentru cobalt. Inlocuind treptat amoniacul prin alte molecule neutre sau prin radicali acizi se poate obţine o mare variabilitate de compuşi ai cobaltului trivalent. Majoritatea acestor săruri sunt stabile şi în stare solidă şi în soluţie. Ca exemplu de înlocuire totală a amoniacului din $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ prin radicali acizi, poate servi anionul complex $[Co(NO_2)_6]'''$ care cu majoritatea cationilor monovalenţi (afară de $Li^{\cdot}$ şi $Na^{\cdot}$) dă precipitate cristaline greu solubile în apă, de forma $M_3[Co(NO_2)_6]$. Formarea sării galbene aferente potasiului este folosită în chimia analitică pentru identificarea acestuia.

75. Faptul că ionul $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ este incolor, poate fi demonstrat, dacă se creează condiţii care să excludă practic hidroliza. Unor asemenea condiţii le corespunde, de exemplu, soluţia molară de $Fe(ClO_4)_3$ în $HClO_4$, care este incolor şi se îngălbeneşte numai prin diluare. Apariţia coloraţiei e legată de reacţiile ce se produc după schema



$$[Fe(OH_2)_6]^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows [Fe(OH_2)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightleftarrows [Fe(OH_2)_4(OH)_2]^{\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

adică prin înlocuirea directă a moleculelor de apă din Fe^{3+} cu ioni mai uşor deformabili de $OH-$ (vezi XIII, § 3).

76. Halogenurile anhidre $FeHal_3$ pot fi obţinute prin acţiunea directă a halogenului corespunzător liber asupra fierului metalic. O excepţie face doar iodul, care frecat cu pulbere de Fe formează un compus ce corespunde formulei Fe_3J_8 (sau $2\,FeJ_3 . FeJ_2$) şi care conţine alături de fier bivalent şi fier trivalent. Descompunerea ulterioară prin carbonat de potasiu după formula :



$$Fe_3J_8 + 4\,K_2CO_3 = 8\,KJ + Fe_3O_4 + 4\,CO_2$$

ce serveşte uneori ca fundament în metoda industrială de obţinere a iodurii de potasiu, pornind dela iodul liber.

Cristalele hidratate de $FeF_3 . 3\,H_2O$ ce se separă prin evaporarea soluţiilor de $Fe(OH)_3$ în acid fluorhidric sunt incolore, în timp ce fluorura de fier anhidră e de culoare verzuie. Cu fluorurile metalelor alcaline ele formează săruri duble, în special de tipul $M_2[FeF_5]$ şi $M_3[FeF_6]$. S'a obţinut deasemenea acidul liber ce corespunde ultimului tip, $H_3[FeF_6] . 3\,H_2O$ (Tananaev şi Deigman, 1946).

$FeCl_3$, de culoare neagră-cafenie, poate fi obţinută prin distilare (în absenţa aerului), deoarece tensiunea vaporilor săi atinge presiunea atmosferică la 303°. Densitatea vaporilor clorurii ferice la 400° corespunde formulei duble (Fe_2Cl_6), iar peste 750° formulei simple. Ridicarea punctului de fierbere a soluţiilor alcoolice şi eterice indică formula obişnuită a clorurii ferice pe care o conţin. In contact cu aerul $FeCl_3$ se topeşte cu uşurinţă. Cu clorurile unei serii de metale ea poate forma săruri duble, în special de tipul $M[FeCl_4]$ şi $M_2[FeCl]_5$.

Structura moleculei de Fe_2Cl_6 în stare de vapori corespunde celor indicate în fig. 251, adică structural este analoagă cu molecula Al_2Cl_6. Prin încălzirea clorurii ferice în vacuum la peste 500°, vaporii acesteia încep să disocieze parţial după schema :



$$2\,FeCl_3 \rightleftarrows 2\,FeCl_2 + Cl_2$$

Disocierea analoagă a bromurii ferice roşii-brune, $FeBr_3$, se produce mult mai uşor, iar iodura ferică e nestabilă la temperatura obişnuită, astfel că nu poate fi separată în stare pură.

77. Constanta de nestabilitate a ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ este $6 . 10^{-36}$. Dintre sărurile halogenate ale cobaltului trivalent, cea mai stabilă este sarea cafeniu-verzuie CoF_3, care poate fi obţinută prin acţiunea fluorului asupra CoF_2 la 350°. Cristalele verzi hidratate de fluorură de cobalt $2\,CoF_3 . 7\,H_2O$ se separă pe anodul de platină răcit, la

electroliza unei soluţii de CoF_2 în 40⁰/₀ HF. In apă curată, ea hidrolizează complet, formând $Co(OH)_3$. $CoCl_3$, de culoare verde închisă, foarte nestabilă, poate fi obţinută tratând Co_2O_3 cu acid clorhidric la întunerec, la o temperatură de — 5° şi sub un strat de eter deshidratat.

78. *Cianura* simplă a fierului trivalent nu e cunoscută. Dimpotrivă derivaţii respectivi ai *acidului* complex *fericianhidric* $H_3[Fe(CN)_6]$, sunt bine studiaţi. Dintre sărurile acestuia (numite *fericianuri*) cea mai importantă e *fericianura de potasiu* („sarea roşie sângerie"), $K_3[Fe(CN)_6]$. Deşi ea se obţine direct prin acţiunea KCN în exces asupra sărurilor fierului trivalent $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, în procedeul industrial de fabricaţie se recurge îndeobşte la oxidarea cu clor liber a $K_4[Fe(CN)_6]$ în mediu clorhidric.

Fericianura de potasiu formează cristale brun-roşcate care, frecate, se transformă într'o pulbere galbenă uşor solubilă în apă, colorând soluţia în galben-verzui. Din punct de vedere practic $K_3[Fe(CN)_6]$ se foloseşte în special ca un oxidant puternic şi acţionează foarte activ într'un mediu alcalin (cu reducere până la $K_4[Fe(CN)_6]$. Prin acţiunea reciprocă a soluţiilor concentrate de fericianură de potasiu şi HCl, se poate obţine acidul fericianhidric liber, care este însă extrem de greu de purificat. După disocierea celor trei H ai acidului, acest acid e considerat ca foarte puternic. Incălzind $K_3[Fe(CN)_6]$ într'o soluţie concentrată de KOH (1 : 1) se degajă oxigen şi se formează $K_4[Fe(CN)_6]$.

Cu sărurile fierului bivalent, soluţia de fericianură de potasiu dă pe loc un precipitat numit „albastrul lui Turnbull" cu formula $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Această reacţie e folosită în chimia analitică pentru identificarea ionului $F^{\cdot\cdot}$. Sărurile $F^{\cdot\cdot\cdot}$ nu intervin, deoarece ionii acestuia formează cu fericianura de potasiu numai nuanţe brune.

79. In afară de cianurile complexe ale Fe cu 6 ioni CN' în sfera interioară, mai e cunoscută o serie de compuşi ce conţin numai *cinci* asemenea ioni, locul al şaselea fiind ocupat de oricare alt ion (NO_2', AsO_2' SO_3'') sau de molecule neutre (NO, CO, NH_3, H_2O). Toate aceste săruri complexe ale fierului se grupează sub denumirea generică de „prusice". Ultimele provin în general dela ferocianura de potasiu, atât dela acea roşie cât şi dela cea galbenă (cu alte cuvinte conţin în calitate de atomi centrali, $Fe^{\cdot\cdot}$ şi $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$). In funcţie de sarcina atomului central şi ale grupei atomice ce înlocueşte CN', valenţa generală a anionului complex prusic variază dela 2 la 5. O excepţie interesantă o formează complexele prusice de forma $Na_4[Fe(CN)_5NO]$, în care fierul e probabil monovalent.

Dintre sărurile prusice prezintă o oarecare importanţă practică compusul denumit *nitroprusiatul de sodiu*, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. 2 H_2O, folosit adesea în analize chimice ca reactiv pentru ionii S'' şi SO_3''. El poate fi obţinut prin fierberea $K_4[Fe(CN)_6]$ în acid azotic, adăugându-se în soluţie după răcire hidroxid de sodiu în exces. Nitroprusiatul de sodiu se prezintă sub forma unor cristale roşii-rubinii, stabile la aer, uşor solubile în apă şi alcool. O soluţie de nitroprusiat de sodiu dă cu ionul S'' o coloraţie roşie-violetă, iar cu ionul SO''_3 o coloraţie roşu-roză.

80. Acţiunea reciprocă a sărurilor cobaltului bivalent şi a KCN, în prezenţa oxidanţilor, duce direct la formarea unei cianuri complexe şi stabile a cobaltului trivalent. Sarea de potasiu $K_3[Co(CN)_6]$ ce se separă în soluţie foarte concentrată, se prezintă sub forma unor cristale de culoare galbenă deschisă. Evaporându-se până la uscare cu HNO_3 sau H_2SO_4 şi apoi prin tratare cu o bază, substanţa uscată rămasă poate fi obţinută sub formă de cristale incolore de *acid cobaltocianhidric liber* : $H_3[Co(CN)_6]$. 5 H_2O. Acest triacid puternic e de asemenea solubil în alcool. Intr'o soluţie apoasă e stabil numai sub 50° Sărurile şi soluţiile lui se descompun treptat chiar şi sub acţiunea luminii. Dimpotrivă, faţă de acizi puternici ca HCl sau HNO_3, el e perfect stabil chiar la încălzire.

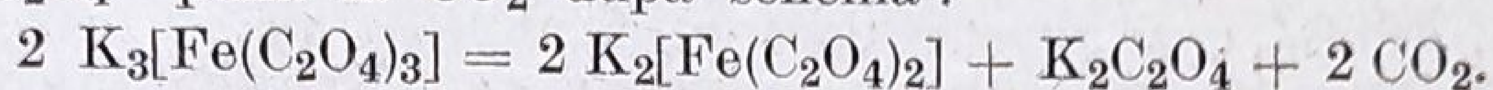
Pe lângă acidul cobalto-cianhidric $H_3[Co(CN)_6]$ de mai sus, pentru cobaltul trivalent se cunoaşte şi acidul complex $H[Co(CN)_4(OH_2)_2]$, precum şi sărurile sale corespunzătoare (de obiceiu de culoare roşie). Printr'o încălzire prelungită până la 120°, se poate obţine din acest acid, *cianura* albastră a cobaltului trivalent $Co(CN)_3$ care, în contact cu apa, trece într'un hidrat roşu de forma $Co(CN)_3$. 2 H_2O. Incălzirea în aceleaşi condiţii a sărurilor acestui acid $H[Co(CN)_4(OH_2)_2]$ duce la deshidratarea lor şi la formarea compuşilor complecşi de tipul $M[Co(CN)_4]$. Se cunosc deasemenea unii compuşi complecşi ai cobaltului, analogi compuşilor prusici ai fierului.

81. Compusul colorat intens în roşu-purpuriu, *rodanura* se obţine uşor prin acţiunea SCN' asupra ionilor $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. El poate fi separat din soluţie sub formă de cristale hidratate de culoare roşie-neagră, cu compoziţia $Fe(SCN)_3 \cdot 3 H_2O$ uşor solubile în apă, alcool şi eter. Cu rodanurile metalelor alcaline, rodanaţii de fier dau compuşi complecşi oarecum nestabili, ca de exemplu compusul de coloare roşie închisă $K_3[Fe(SCN)_6] \cdot 2 H_2O$. Formula sulfocia-

nurii ferice $Fe(SCN)_3$ servește în unele analize chimice, fiind foarte sensibilă, la identificarea ionilor $Fe^{\cdots}$ și SCN'. Colorația e probabil condiționată de ionul $FeSCN^{\cdot\cdot}$

82. *Azotatul* fierului trivalent $[Fe(NO_3)_3]$ poate fi obținut prin disolvarea fierului într'o soluție de 20...30% acid azotic, din care se separă sub formă de cristale hidratate incolore, ce conțin de obicei 6 sau 9 molecule de apă. Soluțiile apoase ale acestuia sunt de culoare brună (datorită hidrolizei) și se pot decolora adăugându-se o cantitate suficientă de HNO_3. Azotatul feric își găsește o întrebuințare practică în industria coloranților și în medicină.

83. *Oxalatul* fierului trivalent poate fi obținut sub formă de praf galben microcristalin (ce se înverzește în contact cu aerul), având compoziția $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5\ H_2O$. Un derivat analog al cobaltului nu este cunoscut. Dimpotrivă, unii oxalați complecși sunt cunoscuți la ambele elemente. Ca exemple pot fi date sărurile verzi amoniacale de tipul $(NH_4)_3 \cdot [E(C_2O_4)_3] \cdot 3\ H_2O$. Un derivat potasic al fierului, analog după componență (și colorație) celui precedent, posedă proprietăți fotochimice intersante. In soluțiile acestuia se produc sub acțiunea luminii reducerea fierului trivalent în fier bivalent, pe seama oxidării unei părți din ionii C_2O_4'' până la CO_2 după schema:



$$2\ K_3[Fe(C_2O_4)_3] = 2\ K_2[Fe(C_2O_4)_2] + K_2C_2O_4 + 2\ CO_2.$$

Deoarece reacția decurge într'o corelație strânsă cu cantitatea de energie luminoasă, pe care o primește, ea poate fi folosită la măsurarea acesteia.

Pe această reacție se bazează *copiatul planurilor*. Hârtia îmbibată cu o soluție de $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (sau cu sarea acidului citric corespunzătoare), se acoperă cu desenul făcut pe calc, expunându-se apoi la o lumină puternică. Pe locurile neacoperite de liniile desenului fierul trivalent redevine fier bivalent. Dacă hârtia este apoi înmuiată într'o soluție de $K_3[Fe(CN)_6]$, locurile expuse luminii se acoperă cu un strat de albastru Turnbul, în timp ce pe liniile respective ale desenului rămân spații albe. Se obține astfel o pânză albastră ce reproduce exact toate detaliile desenului original.

84. *Sulfatul* anhidru al fierului trivalent se separă, tratând Fe_2O_3 cu acid sulfuric concentrat, sub formă de pulbere albă. Cu apa, el formează o serie de cristale hidratate, dintre care unele (cu 9 și 10 H_2O) se întâlnesc câteodată și în stare naturală. Incălzind cu atenție cristalele hidratate, se produce deshidratarea lor și continuând încălzirea sulfatului de fier anhidru se obține descompunerea lui după ecuația:



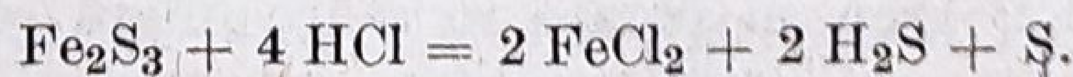
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\ SO_3.$$

Mai de mult această reacție era folosită pentru obținerea acidului sulfuric.

Cu sulfații metalelor alcaline și ai amoniacului, $Fe_2(SO_4)_3$ formează ușor săruri duble de tipul alaunului, $M[Fe(SO_4)_2] \cdot 12\ H_2O$. In stare pură aceste săruri sunt incolore, în genere însă ele sunt colorate în violet deschis de către urmele sulfatului de mangan trivalent. Atât $Fe_2(SO_4)_3$ însuși cât și unele alaunuri ce derivă din acesta se întrebuințează la vopsitul țesăturilor (ca mordant). Soluția de $Fe_2(SO_4)_3$ poate disolva Cu_2S și CuS, ceea ce își găsește întrebuințare în obținerea pe cale hidrometalurgică a cuprului (XIII, § 2, 6).

85. Sulfatul cobaltului trivalent poate fi obținut prin electroliza unei soluții concentrate de $CoSO_4$ acidulate cu acid sulfuric. In acest caz sulfatul de cobalt se separă la anod sub formă de cristale hidratate $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$. Apa curată îl descompune cu degajare de oxigen, iar în H_2SO_4 diluat el poate trece în soluție fără a se descompune. Cu sulfații metalelor alcaline, $Co_2(SO_4)_3$ formează săruri albastre duble de tipul alaunilor. Sulfatul nichelului trivalent nu se cunoaște. Totuși, tratând $Ni(OH)_3$ cu o soluție de $KHSO_4$, se formează un lichid roz a cărui colorație e probabil condiționată de ionii $Ni^{\cdots}$ conținuți.

86. *Sulfura* fierului trivalent, practic insolubilă în apă, se depune sub formă de sediment negru în soluțiile în care sulfurile diluate acționează asupra sărurilor $Fe^{\cdots}$. In stare umedă, la aer, se descompune repede formând $Fe(OH)_3$ cu punerea sulfului în libertate. HCl o atacă ușor după ecuația:



$$Fe_2S_3 + 4\ HCl = 2\ FeCl_2 + 2\ H_2S + S.$$

Topind la un loc Fe_2S_3 cu sulfurile metalelor monovalente se pot obține compuși dubli cristalini cu formula generală $M(FeS_2)$.

87. Sulfura de cobalt trivalent, analoagă Fe_2S_3 prin compoziție, poate fi obținută numai pe cale uscată din topirea sărurilor Co^{2+} cu sulf și carbonat alcalin. Co_2S_3 separat în acest fel, se prezintă sub formă de cristale cenușii lucioase, practic insolubile în apă și greu atacabile chiar de către acizii concentrați.

88. Un derivat interesant al fierului trivalent este *azotura* lui *complexă*, $Li_3[FeN_2]$.

In absența litiului, Fe și N nu se combină. Dimpotrivă, încălzind până la roșu într'o atmosferă de N_2 un amestec de Fe și Li (sau Li_3N) se obține compusul mai sus arătat. Spre deosebire de alți derivați ai Fe^{3+}, produsul hidrolizei $Li_3(FeN_2)$ nu este hidroxidul $Fe[OH]_3$, ci oxidul negru de fier. Prin acțiunea amoniacului asupra Fe, formarea azoturii începe aproape de 375°, iar prin acțiunea amoniacului asupra nichelului, cam la 435°.

89. Tratând la — 80° o soluție de $FeCl_2$ în eter cu un exces de H_2O_2 30% și soluție de KOH alcoolică, se poate obține *peroxidul* de fier. Acest compus e un praf roșu, stabil numai la temperaturi coborîte, formula sa structurală fiind : HOO(HO)Fe—O—O—Fe——(OH)OOH.

90. Derivații elementelor *tetravalente* din grupa fierului nu au caracteristice deosebite. Cele mai interesante reprezintă compuși de forma $M(NiJO_6) \cdot x\,H_2O$ (unde M = Na sau K), formând cristale mici, de culoare roșie închisă, cu luciu metalic, prin oxidare cu persulfat a soluțiilor fierbinți conținând un amestec de $NiSO_4$ și periodatul metalului alcalin aferent.

Prin topirea CoO și KOH în prezența aerului se obțin cristale cenușii lucioase de forma $K_2O \cdot CoO \cdot 3\,CoO_2$, care practic nu sunt solubile în apă și în acizi diluați. Acest compus hidrolizează lent cu apa, iar sub acțiunea acidului clorhidric concentrat pune în libertate clorul. Derivații mai simpli, — $BaO \cdot CoO_2$ și $BaO \cdot 2\,CoO_2$ — se pot obține, după cât se pare, prin topirea $Ba(OH)_2$ și a Co_2O_3 împreună, în prezența aerului.

NiO_2, de culoare neagră, ce nu poate fi separat de corpuri străine, se formează parțial fie în cursul oxidării $Ni(OH)_2$ cu clor sau alți produși asemănători, fie pe cale electrolitică. Bioxidul de Ni fiind foarte nestabil, trece treptat în Ni_2O_3. Prin topirea lui cu $Ba(OH)_2$ se formează probabil $BaO \cdot 2\,NiO_2$. Se cunoaște de asemenea și forma NiO_2, de coloare verde, obținută ca rezultat al tratării $NiCl_2$ cu H_2O_2 (la rece), într'o soluție alcoolică de potasiu.

Problema compoziției reale a superoxizilor de nichel nu a fost nici până azi clarificată. E posibil ca în realitate să nu fie vorba nici de Ni_2O_3 și nici de NiO_2, ci de un oxid analog magnetitului, de tipul Ni_3O_4. Același lucru e valabil și în ce privește superoxidul cobaltului.

91. Drept compuși în care elementele Fe, Co și Ni pot fi socotite formal tetravalente, se pot considera sulfurile acestora, a căror formulă generală este ES_2. De fapt ele sunt săruri ale hidrogenului bisulfurat H_2S_2, iar elementele din familia fierului, ce intră în compoziția lor, sunt bivalente. In natură, dintre sulfurile studiate, se găsește numai FeS_2, adică minereul numit pirită. CoS_2 cu aspect de pulbere neagră se formează prin acțiunea îndelungată a sulfului topit asupra Co_2O_3 . NiS_2, cenușiu închisă, se poate obține prin calcinarea puternică la roșu a amestecului de $NiCO_3$ cu sulf și K_2CO_3 cu Ca și FeS_2 ambele sulfuri, prin încăzlire, pun în libertate o parte din sulf și trec în sulfurile respective ES. Pentru pirită, reacția după schema $FeS_2 \rightleftarrows FeS + S$ e vizibil reversibilă în intervalul 550...700°.

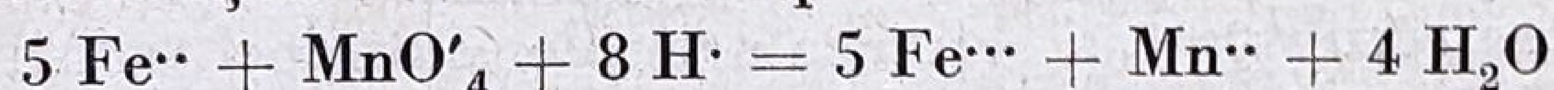
Compuși *hexavalenți* ai elementelor subgrupei studiate se cunosc numai pentru fier. Prin încălzirea amestecului de pulbere de fier metalic și KNO_3 se produce brusc aprinderea fierului cu lumină puternică, formându-se parțial o sare de potasiu a *acidului feric* (H_2FeO_4). Soluția violet-roșie a acestei sări e suficient de stabilă la rece, iar prin fierbere ea se descompune, punând în libertate oxigenul. Prin acțiunea $BaCl_2$ asupra ei se depune un precipitat greu solubil, violet-roșu, de *sare ferică de bariu* care, uscată la 100°, corespunde formulei $BaFeO_4 \cdot H_2O$. Mult mai greu se separă în stare liberă *ferații* ușor solubili ai metalelor alcaline.

Acidul feric liber cât și anhidrida respectivă — trioxidul feric (FeO_3) — — n'au fost obținute. Acidulând soluțiile sărurilor ferice se produce degajarea oxigenului, fierul reducându-se până la trivalent. Toți ferații sunt oxidanți excepțional de puternici. Amoniacul, de exemplu, e oxidat de aceștia chiar la rece până la azot liber.

92. In afară de procedeele mai sus descrise, ferații mai pot fi obținuți și prin alte câteva metode: prin topirea Fe_2O_3 cu KOH și KNO_3, prin oxidarea cu clor sau brom a $Fe(OH)_3$ aflat în suspensie într'o soluție concentrată alcalină, etc. La încălzirea feraților solizi, ei se descompun cu ușurință, punând în libertate oxigenul și formând Fe_2O_3.

Din cele expuse mai sus se poate deduce că în cazul Co și Ni, aproape toți compușii lor simpli, stabili în condiții normale, sunt derivați ai elementelor bivalente. Din contra, pentru fier starea bi-și trivalentă e oarecum caracteristică în măsură egală. De aceea e cazul să vedem în mod sumar condițiile în care se trece dela o stare la alta. Deoarece oxidarea sau reducerea compușilor solizi respectivi poate porni numai dela suprafață, adică extrem de lent, spre adâncime, se presupune că aceste treceri au loc în soluții.

Oxidarea derivaților fierului bivalent se produce deja sub acțiunea oxigenului atmosferic. O mare importanță pentru viteza procesului o are reacția mediului: cu cât concentrația ionilor de hidrogen, aflați în soluție, e mai mare, cu atât oxidarea merge mai greu. De aceea, de exemplu, o soluție de $FeSO_4$ puternic acidulată cu acid sulfuric se păstrează timp îndelungat fără nicio schimbare importantă, în timp ce precipitatul de $Fe(OH)_2$, ce se formează într'un mediu alcalin, se oxidează atât de repede încât, în prezența aerului, el nu poate în general să fie separat în stare pură. In acest fel compușii fierului bivalent, în mediu alcalin, sunt reductori mai activi decât în mediu acid. Totuși și în mediul acid pot fi ușor oxidați până la derivații corespunzători $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, iar aceasta se poate obține prin acțiunea unor oxidanți puternici ca HNO_3, Cl_2, $KMnO_4$ etc. reacție ce se desfășoară îndeosebi după schema:



$$5\,Fe^{\cdot\cdot} + MnO'_4 + 8\,H^{\cdot} = 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

Această reacție servește în analiza chimică cantitativă la determinarea ionilor $Fe^{\cdot\cdot}$.

Spre deosebire de compușii fierului bivalent, derivații $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sunt cât se poate de stabili față de acțiunea oxigenului din aer. Dimpotrivă, în raport cu substanțele ușor oxidabile, ei funcționează ca oxidanți, fiind cu atât mai activi, cu cât concentrația ionilor de hidrogen este mai puternică. De aceea sărurile oxizilor de fier se reduc ușor într'un mediu acid, mergând până la sărurile corespunzătoare ale oxidului, prin acțiunea unor reducători ca H_2S, SO_2, HJ, etc. Indeosebi reacția după schema:



$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2$$

stă la baza uneia dintre metodele de determinare cantitativă a ionilor de $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

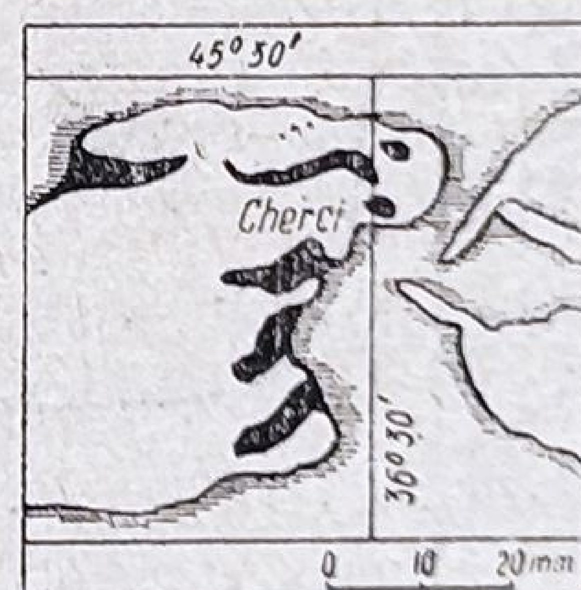


Fig. 412. — Harta zăcământului de minereuri de fier dela Cherci.

93. O utilizare interesantă a procesului de oxidare a fierului bivalent până la trivalent are loc în organismul unui gen special de bacterie, așa numitele *ferobacterii*. Acestea absorb din mediul ambiant sărurile de $Fe^{\cdot\cdot}$ și oxigenul, iar în interiorul organismelor lor se desfășoară o reacție aproximativ exprimată prin ecuația:



$$4\,Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O + O_2 = 4\,Fe(OH)_3 + 8\,CO_2.$$

Energia astfel desvoltată servește acestor ferobacterii ca să mențină activitatea lor vitală. Oxidarea fierului reprezintă deci procesul de respirație a ferobacteriilor, analog oxidării carbonului din organismele animalelor superioare și ale plantelor.

Ferobacteriile se înmulţesc în primul rând în apele isvoarelor, bălţilor şi iazurilor ce conţin fier. Adesea se observă o desvoltare masivă a coloniilor lor în conductele de apă. După moartea bacteriilor, hidroxidul de fier acumulat în organismul lor se depune pe fundul conductelor ce le-a servit ca mediu ambiant, fapt care cu timpul dă naştere la aşa numitele depozite de minereuri mlăştinoase sau lacustre. Aceasta constitue în special originea unuia din zăcămintele de minereuri de fier din Uniunea Sovietică — cel dela Cherci (fig. 412).

§ 2. **Metalele platinice**. In natură, metalele platinice se numără printre elementele cele mai puţin răspândite. Cantităţile conţinute în scoarţa pământului au fost evaluate astfel:

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$9 \cdot 10^{-7}$ %	$2 \cdot 10^{-8}$ %	$2 \cdot 10^{-7}$ %	$5 \cdot 10^{-7}$ %	$9 \cdot 10^{-9}$ %	$5 \cdot 10^{-8}$ %

Metalele platinice, aflate în stare de pulbere sau în diferite roce formează foarte rar zăcăminte însemnate. Din această cauză ele au fost cunoscute relativ destul de târziu.

1. Primele indicaţii asupra existenţei metalelor platinice sunt cuprinse în raportul lui Ulloua (1748) asupra rezultatului cercetărilor întreprinse în Columbia cu privire la răspândirea filoanelor de aur. Scurt timp după aceasta (1750), Warson a descris platina ca pe un metal cu totul aparte. Dintre celelalte elemente, Pd şi Rh au fost descoperite în 1803 de către Wollastone, Os şi Ir în 1804 de către Thenant şi în sfârşit Ru de către chimistul din Cazan, Claus, în anul 1844.

Metalele platinice se găsesc aproape exclusiv în stare nativă, în amestec cu alte produse rezultate din acţiunea agenţilor exteriori asupra rocelor. Cantitatea de platină cuprinsă în asemenea zăcăminte (analoage nisipurilor aurifere) este de obicei mult mai mare decât a restului de metale aparţinând grupei metalelor platinice. Separarea completă a metalelor în ceea ce priveşte însăşi platina, precum şi a fiecăruia în parte, prezintă foarte mari greutăţi tehnice, fapt care justifică costul urcat al acestor elemente. Regiunile cele mai bogate în metale platinice se găsesc în Urali.

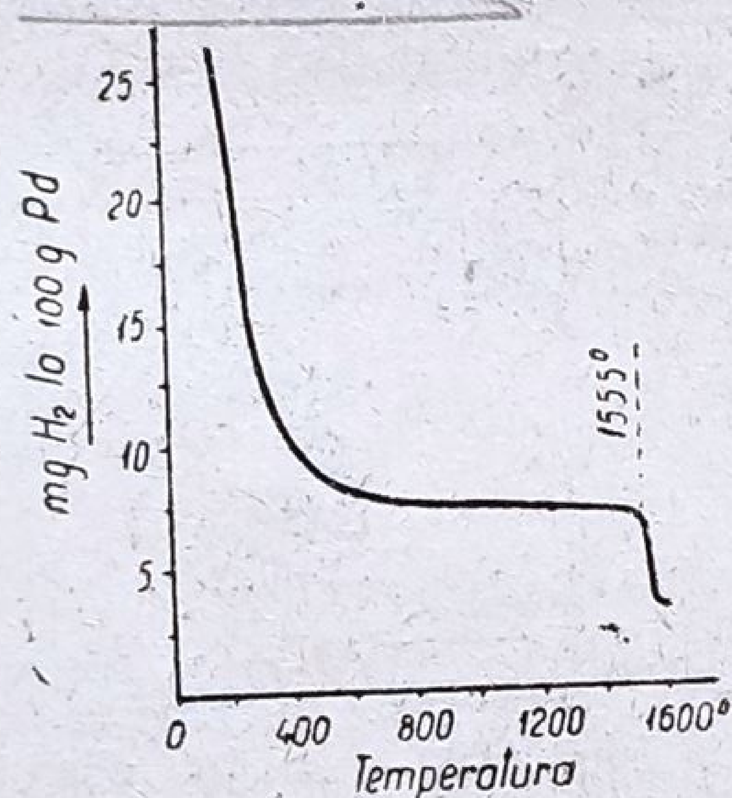


Fig. 413. — Solubilitatea hidrogenului în paladiu.

2. Conţinutul în metale platinice la rocele exploatate e de obicei reprezentat prin numai câteva sutimi de gram într'o tonă de materie primă prelucrată. De aceea prima operaţie ca şi prelucrarea ulterioară, constă în separarea minereului de nisip, argilă, etc., realizată prin spălarea acestuia cu apă. Produsul obţinut conţine 60...90% platină, iar restul de metale platinice e cuprins în majoritatea amestecului. Exploatarea mondială a platinei e evaluată la circa 10 tone pe an. Cantităţi însemnate de paladiu (şi de platină) se obţin ca produse secundare la prelucrarea minereurilor de nichel. Proporţia cantităţilor extrase din celelalte metale platinice este mult mai redusă decât aceea a platinei şi paladiului.

In stare liberă, elementele din grupa platinei sunt metale greu fuzibile şi foarte puţin volatile, iar după greutatea specifică ele se împart câteodată în metale uşoare (Ru, Rh, Pd) şi grele (Os, Ir, Pt). Proprietăţile lor fizice cele mai însemnate sunt arătate în tabela ce urmează:

Proprietăți	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Culoarea	alb argintiu	alb argintiu	alb argintiu	cenușiu-albastru	alb argintiu	cenușiu-alb
Greutatea specifică	12,2	12,4	12,0	22,5	22,4	21,5
Temperatura de topire (°C)	2450	1966	1555	2700	2440	1773
Temperatura de fierbe (°C)	4900	4500	4000	5500	4900	4400
Conductibilitatea electrică (Hg = 1)	10	19	10	11	16	1

Ruteniul, osmiul și în parte iridiul sunt friabile și pot fi prefăcute în pulbere. Dimpotrivă rodiul, paladiul și platina se pot ușor prelucra, mai ales prin încălzire. Ele formează aliaje atât între ele cât și cu alte metale. Una dintre proprietățile foarte caracteristice ale majorității elementelor din grupa platinei este capacitatea de adsorbție în cantități însemnate a diferitelor gaze, precum și solubilitatea unora din gaze, în special a hidrogenului în ele.

3. Ruteniul și osmiul cristalizează în sistemul exagonal (fig. 307), iar restul de metale platinice în sistemul cubic (fig. 306). Platina pură este foarte ductilă și în această privință se apropie de aur.

4. Osmiul este cel mai puțin activ față de oxigen, practic nu adsoarbe deloc acest gaz. Cel mai activ este paladiul : la temperatura obișnuită, un volum de paladiu poate adsorbi peste 700 volume de hidrogen. Din această cauză, metalul se umflă simțitor, devine sfărâmicios și se acoperă cu fisuri. Schimbările determinate de adsorbția hidrogenului de către paladiu, sub influența temperaturii, sunt arătate în fig. 413. Hidrogenul adsorbit poate fi ușor eliminat prin încălzirea slabă a metalului, sub vacuum.

Solubilitatea hidrogenului în platină este mult mai mică decât în paladiu (și poate fi constatată numai la temperaturi ridicate). Dimpotrivă, oxigenul se disolvă mai ușor în platină decât în paladiu : la 450° un volum de platină poate adsorbi circa 70 volume de oxigen, iar un volum de paladiu numai 0,07 volume. Capacitatea elementelor din grupa platinei de a adsorbi gazele este în legătură strânsă cu marea activitate catalitică.

Din punct de vedere al diferitelor acțiuni chimice, elementele din grupa platinei se deosebesc printr'o mare stabilitate. In stare metalică, cea mai mare parte din ele (afară de Pd și Pt) nu pot fi disolvate nici în acizii obișnuiți nici în apa regală. Ultima disolvă ușor platina ; paladiul poate fi disolvat în HNO_3 și în H_2SO_4 concentrat și încălzit. Prin topirea metalelor platinice cu alcali în prezența oxidanților (printre care se numără și oxigenul din aer) pot fi totuși transformați în compușii respectivi. La fel acționează asupra metalelor platinice (afară de Pt) și topirea cu $KHSO_4$.

Chiar metaloizii cei mai activi ca O, S, P, F și Cl nu au, la temperaturi obișnuite, nicio acțiune asupra metalelor platinice. Numai la temperaturi ridicate intervine într'o măsură mai mare sau mai mică, o energică acțiune chimică reciprocă, însoțită de formarea compușilor respectivi. In felul acesta se vădesc particularitățile deosebite ale fiecărui element în parte ; față de oxigen platina este mai rezistentă decât alte metale, față de sulf este mai rezistent ruteniul, față de fluor, rodiul, etc. Cele mai energice reacții de combinare au loc cu osmiul. Astfel un strat subțire de pulbere de osmiu, lăsat în aer în condiții obișnuite, se oxidează treptat (până la OsO_4). Și la celelalte metale platinice

se observă o stabilitate chimică mai mică în cazul când metalele sunt sub formă de pulbere („negru metalic") decât atunci când sunt sub formă compactă.

5. La folosirea în laboratoare a vaselor de platină trebue să ținem seama de o serie întreagă de acțiuni chimice, determinate de temperaturile urcate ce măresc sensibilitatea platinei. Incălzirea vaselor de platină trebue să se facă, în măsura posibilităților, în cuptoare electrice sau, în lipsa acestora, la bec de gaz. In niciun caz nu este permisă încălzirea la o flacără reducătoare sau cu o ardere incompletă, deoarece platina incandescentă adsoarbe carbonul, devenind din această cauză friabilă. Ca suporturi pentru capsule trebue folosite numai triunghiuri din cuarț sau platină.

In vasele de platină nu este îngăduit să topim metale și nici substanțe ce se formează la temperaturi ridicate (deoarece dau loc unor aliaje cu platina, mai mult sau mai puțin fuzibile); deasemenea nici alcali caustici, peroxizi metalici, cianuri, sulfuri, sulfiți, tiosulfați, LiCl și $MgCl_2$. Deasemenea nu este îngăduit să topim în capsule de platină amestecurile ce conțin B, Si, P, As, Sb în stare liberă, precum și compușii acestora cu metalele (boruri, siliciuri, etc.). Topirea fosfaților, arseniaților și antimoniaților trebue să se facă numai în cuptoare electrice.

Pentru curățirea vaselor de platină recurgem la frecarea lor cu nisip fin, la fierberea lor în HCl sau HNO_3 concentrați, precum și la topirea în ele a $KHSO_4$. Nu este îngăduită în niciun caz acțiunea combinată asupra platinei a HCl și HNO_3 sau o acțiune asupra ei cu apă de clor, care disolvă platina treptat chiar la temperatura obișnuită.

Dintre toate elementele din grupa metalelor platinice, în practică nu este folosită decât platina. Din ea se fac vase de laborator și unele piese necesare industriei chimice. In electrotehnică, platina e folosită la bobinajul de încălzire a cuptoarelor electrice și la aparatele pentru determinarea temperaturilor înalte (la termometrele de rezistență și la termocupluri). Cea mai importantă aplicație o are platina în calitate de catalizator în diferitele procedee industriale. Aproape jumătate din extracția mondială este afectată în domeniul puțin productiv al lucrărilor de giuvaergerie și în dentistică.

6. Prezența urmelor de iridiu în platină determină creșterea durității și a stabilității ei chimice. Metrul etalon ce se păstrează la Paris, este format dintr'un aliaj de 90% Pt și 10% Ir. Iridiul este de asemenea folosit în fabricarea bujiilor pentru motoarele de automobile. Aliajul dintre platină și rodiu (90% Pt și 10% Rh), servește la fabricarea termocuplurilor și a pânzelor de sârmă folosite drept catalizator la obținerea HNO_3 din amoniac.

Aliajele dintre iridiu și osmiu se disting printr'o duritate deosebită. Ele sunt folosite la fabricarea axelor pentru mecanismele ceasornicelor de mare precizie, precum și pentru vârful penițelor de stilou. Paladiul, care e alb-argintiu, servește într'o mare măsură la fabricarea diferitelor obiecte de lux. Rodiul metalic s'a dovedit a fi cel mai bun material la fabricarea oglinzilor industriale ce se încălzesc puternic în timpul lucrului. Rodiul își găsește o aplicare practică și în acoperirea pe cale electrolitică a obiectelor confecționate din alte metale, cu scopul de a le da un luciu deosebit și a le apăra de coroziune. Pentru acoperirea unei suprafețe de 1 m², se consumă de abia un gram de rodiu. Deși atât rodiul cât și paladiul reflectă lumina ceva mai slab decât argintul (referitor la raza de lumină pentru o lungime de undă de 5500 Å, puterea de reflecție a Ag, Rh și Pd este egală cu 94 respectiv 78 și 65%), totuși amândouă aceste metale au întâietate față de argint, deoarece nu sunt atacate de hidrogenul sulfurat. In general metalele platinice au menirea importantă de a servi drept catalizatoare extrem de active (adesea amestecate și cu alte substanțe).

7. Funcționarea *termometrelor de rezistență* se bazează pe creșterea uniformă a rezistenței electrice pe care o opune sârma subțire de platină prin încălzire. In felul acesta se poate determina temperatura spațiului în care se găsește sârma.

8. Principiul funcționării *termocuplului* este întru câtva diferit. Deoarece concentrația diferiților electroni liberi în metale este deosebită, prin contactul strâns dintre metale are loc întotdeauna trecerea unora dintre aceștia dintr'un metal într'altul. Din această cauză, între ambele metale se crează o diferență de potențial. Dacă circuitul este închis, atunci diferența de potențial se naște și în locul al doilea de contact și în cazul acesta

curentul nu trece prin circuit. Acest lucru este valabil atâta vreme cât amândouă locurile de contact sunt menținute la aceeași temperatură. Dacă unul din capetele de contact este încălzit, diferența de potențial la locul încălzit nu va mai fi exact aceeași ca la rece și curentul va trece prin circuit. S'a dovedit experimental că tensiunea acestuia este cu atât mai însemnată, cu cât ambele metale ce fac contactul sunt chimic mai îndepărtate unul de altul după seria de mai jos (cel așezat la stânga se încarcă pozitiv):

Seria termoelectrică a metalelor:

Sb, Zn, Au, Cu, Ag, Sn, Pb, Mg, Al, Pt, Co, Ni, Bi

Cu ajutorul acestor *termoelemente* se poate deci realiza transformarea energiei calorice în energie electrică (însă cu un coeficient de acțiune utilă, care nu depășește câteva procente).

Deoarece tensiunea produsă de elementul electric depinde de fiecare pereche de metale, de gradul de încălzire a locului de contact (de obicei la locul de sudură), determinând această tensiune, putem afla și temperatura spațiului din jurul locului sudurii.

Pentru a se menține o temperatură constantă la locul celei de a doua suduri, aceasta se așează în ghiață ce se topește. Schema de funcționare a termocuplurilor este arătată în fig. 414. Cel mai mult folosit este termocuplul de platină, platină-rodiu, la care metalele de contact sunt pe de o parte platina pură, iar pe de alta aliajul dintre aceasta și rodiu (10%). Forța electromotrice (E în milivolți) ce se formează depinde de temperatura la sudură (t) după cum urmează:

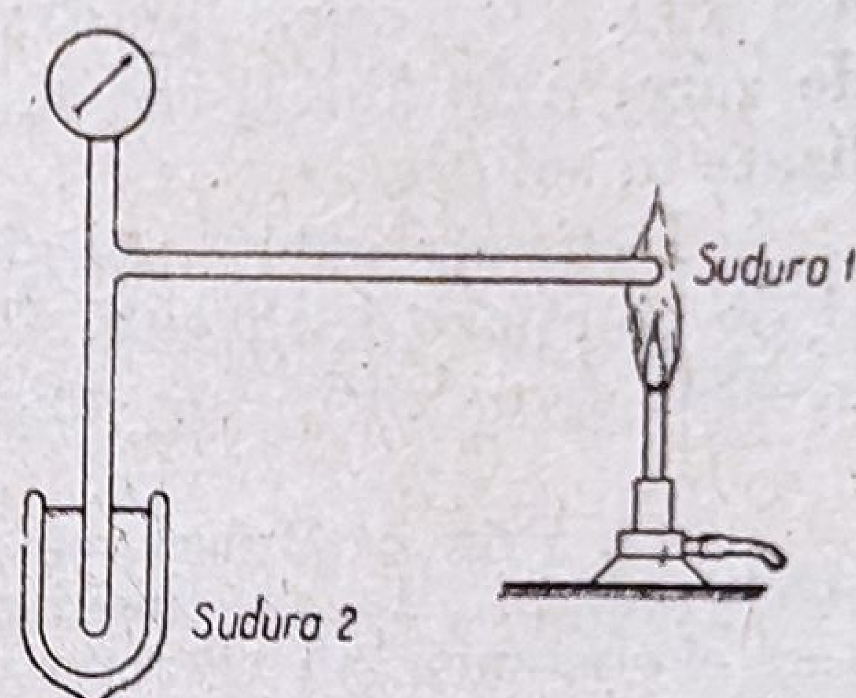


Fig. 414. — Schema de funcționare a termocuplurilor.

t . . .	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°
E . . .	0,64	1,42	2,30	3,23	4,20	5,20	6,23	7,30	8,40	9,53	10,70	11,90	13,13	14,34

Cu ajutorul termocuplului se pot măsura temperaturi până la aproximativ 1500°.

Compușii elementelor din grupa platinei n'au găsit până în prezent o prea mare întrebuințare practică. Ei sunt, ca și la celelalte metale, de tip foarte variat, cunoscându-se produși corespunzând în cea mai mare parte la diferite valențe dela I la VIII. Totuși unii dintre aceștia n'au caracteristice deosebite și se întâlnesc rar. Toate elementele din grupa platinei se caracterizează printr'o tendință foarte accentuată de a forma compuși complecși.

9. Temperaturile de formare a unor compuși ai halogenilor cu metalele platinice rezultă din tabela de mai jos (kcal/g-echivalent):

$PdCl_2$	$PdBr_2$	PdJ_2	$PtCl_2$	$RuCl_3$	$RhCl_3$	$IrCl_3$	$PtCl_4$	$PtBr_4$	PtJ_4
22	12	8	17	21	20	20	16	10	5

10. Un derivat, formal *zerovalent*, al paladiului este compusul complex cu compoziția $K_4[Pd(CN)_4]$. Acesta se poate obține prin acțiunea potasiului metalic asupra soluției $K_2[Pd(CN)_4]$ în amoniac lichid. In stare liberă ea se prezintă ca o substanță cristalizată, foarte nestabilă, de culoare gălbuie.

11. Dintre derivații elementelor *monovalente* se cunosc clorurile de iridiu și platină de tipul ECl. Ele se pot obține prin încălzirea metalelor respective într'o atmosferă de clor (sau de compuși de ai lor, mai bogați în clor). Limita de stabilitate pentru ambele substanțe cercetate este în genere mică, iar sub presiunea Cl_2 la 1 at., ea se află pentru IrCl între 773° și 798°, iar pentru PtCl între 581° și 583°. Ceva mai stabilă este IrCl, ce se prezintă sub formă de cristale colorate în arămiu-roșcat, insolubile în apă, baze și acizi. Prin acțiunea CO, la mare presiune, asupra $RuBr_3$ se obțin la 185° cristale incolore de compoziție Ru(CO)Br, în care, după cum se vede, Ru este monovalent. S'au obținut de asemenea derivați carbonilici ai iridiului de tipul $Ir(CO)_3$ Hal și derivații carbonilici ai osmiului de tipul $[Os(CO)_4Hal]_2$, unde Hal este oricare dintre halogeni.

Combinațiile elementelor *bivalente* sunt în special caracteristice pentru *paladiu* și în parte pentru *platină*. Aceasta din urmă formează un număr foarte însemnat de derivați complecși ai ionului Pt^{2+} și foarte puțini derivați simpli. Dimpotrivă, pentru paladiu combinațiile bivalente sunt și într'un caz și într'altul mult mai stabile.

Dintre combinațiile Pd^{2+}, cele mai importante sunt sărurile lui. Ele sunt în majoritate substanțe cristalizate, ușor solubile, colorate în diferite nuanțe cafenii. Așa, de exmplu, $Pd(NO_3)_2$, galben-cafeniu, și $PdCl_2 \cdot 2\,H_2O$, roșu-cafeniu, reprezintă formulele preparatelor speciale ale paladiului, aflate în comerț. In soluție, $PdCl_2$ se reduce până la metal, chiar la temperatură obișnuită, sub acțiunea CO. Deaceea e folosită la identificarea oxidului de carbon în amestecurile de gaze. Atât $PdCl_2$ cât și alte săruri ale acestui element sunt puternic hidrolizate în soluție.

Derivații complecși ai paladiului și platinei bivalente sunt foarte numeroși și de compoziții diferite. Una dintre combinațiile cele mai stabile, aparținând acestor complecși, este *acidul platino-cianhidric*, $H_2[Pt(CN)_4]$.

12. Prin încălzirea metalului la aproximativ 500° în atmosferă de clor se obține $PdCl_2$ anhidru. Ea are culoarea roșie, se topește la 67[illegible]° și este ușor solubilă în apă. Structura ei cristalină este caracterizată conform celor arătate în fig. 415, grupându-se în formă de lanț și aparținând tipului de rețele stratificate (XIII, § 3, 12). Dimpotrivă, PdF_2 cristalizează în rețele de tipul rutilului (fig. 305), specifice pentru combinațiile ionice, $PdSO_4$, de culoare verde, se formează prin topirea paladiului cu $KHSO_4$.

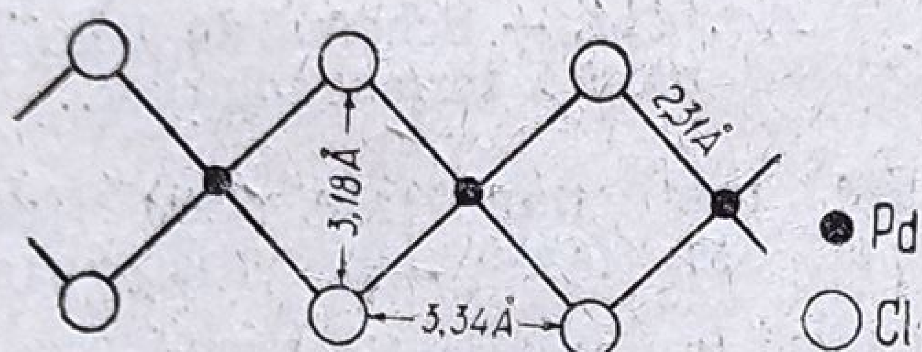


Fig. 415. — Gruparea în formă de lanț a cristalelor $PdCl_2$.

13. Dintre derivații greu solubili ai Pd^{2+} se cuvine să relevăm PdS, PdJ_2 și $Pd(CN)_2$. Prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra sărurilor de Pd·· din soluții se obține PdS, ce se depune sub formă de precipitat de culoare neagră-cafenie. In HCl diluat și în soluție de $(NH_4)_2S$, ea este insolubilă. Prin acțiunea reciprocă a ionilor Pd·· și J', se formează un precipitat negru caracteristic de PdJ_2, practic insolubil în apă (însă trecând în soluție în prezența J' în exces). De această reacție sensibilă ne folosim în chimia analitică pentru identificarea paladiului. Din punct de vedere al condițiilor de reacție sunt deosebit de interesante fazele prin care trece formarea cianurii de paladiu. Deși soluția de $Hg(CN)_2$ aproape că nu conține ioni CN', totuși sub acțiunea ionilor Pd·· ea depune imediat un precipitat de $Pd(CN)_2$, de culoare gălbuie, practic insolubil în apă.

14. Dintre sărurile simple ale Pt^{2+} se cunosc numai puține. Clorura ($PtCl_2$), de culoare verde-cafenie, poate fi obținută prin încălzirea pulberei de Pt în atmosferă de clor la 500°. Este insolubilă în apă, însă solubilă în HCl cu formare de acizi complecși $H_2(PtCl_4)_2$ care dau, în combinație cu o serie de metale, săruri corespunzătoare. Prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra soluției $H_2[PtCl_4]$ precipită o sulfură neagră PtS. Aceasta se poate obține și prin încălzirea directă a amestecului elementelor, sub formă de pulbere fină. In stare cristalină, PtS are culoarea cenușie și se caracterizează printr'o mare stabilitate față de acțiunea bazelor și acizilor, nedisolvându-se nici în apa regală. Prin acțiunea reciprocă dintre Pt și F se formează, odată cu PtF_4, în parte și PtF_2.

15. PdO și PtO, de culoare neagră, se obțin prin încălzirea metalelor respective sub formă de pulbere, într'o atmosferă de oxigen (în cazul PtO, la o presiune de 1 at.). O calcinare prea puternică duce la descompunerea lor în elementele respective, iar presiunea oxigenului asupra PdO (căldura de formare 22 kcal/mol g) atinge 1 atmosferă abia la 875°. Cu hidrogenul gazos ambii oxizi se reduc extrem de energic până la metal, iar reacția e însoțită de o mare degajare de căldură.

Hidroxizii corespunzători acestor oxizi, $E(OH)_2$, pot fi obținuți prin precipitarea lor din soluțiile sărurilor Pd·· și Pt·· cu ajutorul bazelor. Precipitatul de $Pt(OH)_2$, negru,

în stare umedă se oxidează uşor în contact cu aerul. $Pd(OH)_2$, cafeniu, îndată după precipitare se disolvă bine în acizii şi în bazele puternice. Pe măsură ce pierde apa (chiar la încălzirea pe baie de apă) el se înnegreşte şi devine din ce în ce mai puţin solubil. Faţă de alte substanţe $Pd(OH)_2$ se comportă ca un oxidant slab.

16. Se cunosc derivaţii simpli ai elementelor bivalente şi cu alte metale platinice. $IrCl_2$, insolubil în apă, acizi şi baze, se formează în intervalul limitat dintre 763°...773°, sub acţiunea reciprocă a negrului de iridiu şi a clorului (sub presiune atmosferică), sau prin descompunerea termică a $IrCl_3$. Prin încălzirea $OsCl_3$ sub vacuum până la 500° se poate obţine $OsCl_2$, de culoare cafenie închisă, insolubilă în apă. Un compus analog al ruteniului se obţine prin reducerea cu ajutorul zincului a soluţiilor de $RuCl_3$, însă în stare liberă acesta n'a fost obţinut. Totuşi unii complecşi, corespunzători pentru $RuCl_2$, se cunosc cu substanţele organice.

Derivaţii rodiului bivalent pot fi obţinuţi plecând dela $Rh(OH)_2$ care se formează prin acţiunea stanitului asupra $Rh(OH)_3$ în mediu puternic alcalin. Halogenurile $RhHal_2$ se caracterizează printr'o culoare roşie închisă şi se oxidează repede la aer. Cei mai stabili sunt: RhS, de culoare neagră şi compuşii complecşi ai rodiului bivalent.

17. Compuşii complecşi ai sărurilor platinei şi paladiului, ca bivalenţi, cu sărurile respective ale altor elemente, corespund în mare parte seriei $M_2[EX_4]$, unde M este cationul monovalent şi X anionul monovalent. Căldurile de formare din elemente, ale unor halogenuri corespunzând celor de mai sus, sunt date mai jos (kcal/mol g):

$K_2(PdCl_4)$	$K_2(PdBr_4)$	$K_2(PtCl_4)$	$K_2(PtBr_4)$
262	218	255	221

După cum se observă, căldura de formare este mai mare la clorurile cu paladiu decât la bromurile derivate ale platinei.

Majoritatea acestor complecşi sunt caracterizaţi printr'o structură patrată, având atomul E în centru. Ei sunt cunoscuţi adesea chiar pentru anionii sărurilor simple, ce nu pot fi separaţi de ioni de Pd^{2+} şi Pt^{2+} din cauza marii lor nestabilităţi. Ca exemple potrivite avem complecşii azotiţilor de potasiu cristalini, $K_2[Pt(NO_2)_4]$ incolor şi $K_2[Pd(NO_2]_4$ galben.

$H_2[Pt_4(CN)_4]$, amintit mai sus, prezintă destul de puternice însuşiri de acid bibazic, lucru ce se observă prin desprinderea CN' nu numai în soluţie, ci şi sub acţiunea HCl, a H_2SO_4, etc. asupra lui. Ei se mai pot obţine şi sub formă de cristale hidratate de culoare roşie, cu compoziţia $H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5\,H_2O$. Sărurile acestuia cu metalele alcaline şi alcalino-pământoase cristalizează frumos, se disolvă uşor în apă şi în raport cu acidul respectiv, sunt foarte stabile. In stare solidă, nuanţele culorilor cristalelor depind de direcţia din care cad asupra lor razele de lumină (aşa zisul „*pleochroism*"). Astfel $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4\,H_2O$ se caracterizează prin prezenţa a două nuanţe: verde şi galben (cu luciu albastru-violet).

Sub acţiunea razelor Röntgen şi a radioactivităţii luminoase a cristalelor platinocianurii de bariu, apare o fluorescenţă puternică galbenă-verzuie. Acestui fapt se datoreşte acoperirea ecranelor cu sarea mai sus citată, în cercetările descompunerilor radioactive făcute şi în diferitele operaţii cu razele Röntgen.

18. Complecşii cianurilor, ca derivaţi ai ionului E^{2+} se cunosc deasemenea pentru ruteniu şi osmiu. După compoziţia lor $M_4[E(CN)_6]$, ei corespund derivaţilor fierului bivalent cu care au multe proprietăţi asemănătoare. In special $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, incolor şi $K_4[Os(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, galben deschis, cristalizează isomorf cu ferocianura de potasiu galbenă şi dau naştere la reacţii asemănătoare cu cele ale sărurilor metalelor grele. Prin acţiunea $RhCl_3$ asupra sulfiţilor metalelor alcaline, 'ntr'un mediu slab acid, tind să se formeze sulfiţi complecşi ai rodiului bivalent de tipul $M_2[Rh(SO_3)_2]$, greu solubili, caracterizaţi printr o nuanţă gălbuie şi printr'o mare stabilitate. Complecşi de-ai sulfiţilor de o compoziţie ceva mai complicată, au fost obţinuţi deasemenea pentru ruteniul bivalent.

19. Majoritatea *amoniacaţilor* de Pt^{2+} şi Pd^{2+} corespund de obicei tipului $[E(NH_3)_4]X_2$ şi $[E(NH_3)_2X_2]$. Ambele tipuri se caracterizează de regulă printr o structură internă de formă patrată, având ionul E^{2+} în centru. Anionul X— corespunzător compuşilor formaţi de către ultimul, apare mai mult sau mai puţin legat de un atom central. De aceea, de exemplu soluţia proaspătă de $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, de culoare galbenă, aproape că nu conduce curentul electric, iar prin adăugare de $AgNO_3$, precipitatul AgCl nu se depune imediat, ci treptat pe măsura degajării lente a Cl din sfera interioară. In compusul analog $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, galben, ionii clorului sunt mai puţin stabil legaţi. Deoarece acesta este aproape insolubil în apă rece, soluţia lui amoniacală este din nou precipitată într'o soluţie de acid clorhidric, din

care, prin calcinare, el lasă un reziduu de negru de paladiu, ce poate fi folosit la purificarea paladiului metalic. Stabilitatea majorității amoniacaților de Pt^{2+} și Pd^{2+} pentru temperaturi ridicate este foarte mare. Astfel $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 . H_2O$, incolor, care la temperatura de 110° fierbe apa de cristalizare, nu suferă până la 250° nicio schimbare, iar peste această temperatură el pierde 2 NH_3, trecând în $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Un exemplu potrivit de compuși complecși, în care platina bivalentă are în acelaș timp în compoziție rolul de cation și anion, poate fi dat de sarea $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, de culoare verde, greu solubilă în apă, ce se depune prin amestecarea soluțiilor de $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ și $K_2[PtCl_4]$.

20. După felul amoniacaților se formează de asemenea multe combinații complexe ale Pt^{2+} cu diferite sulfuri (mai ales organice). Asemănătoare lor sunt și produsele combinațiilor de adiție ale triclorurii de fosfor, având compoziția $PtCl_2 \cdot PCl_3$ și $PtCl_2 \cdot 2\,PCl_3$. Pentru Pd^{2+} se pot obține săruri duble de tipul $M[PdCl_3]$ și nitroso-complecși, ca de exemplu $[Pd(NO)_2]Cl_2$, de culoare cafenie închisă și $[Pd(NO)_2]SO_4$, de culoare verde. In apă aceste două săruri se descompun cu degajare de NO.

21. Sunt interesanți deasemenea complecșii produși de platina bivalentă cu molecula de *etilen* în interiorul sferei. Astfel, prin acțiunea îndelungată a C_2H_4 asupra soluției concentrate de $K_2[PtCl_4]$, slab acidulată, se poate obține complexul de compoziție $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$. Acești compuși au o stabilitate oarecum redusă: etilena este mai mult sau mai puțin ușor înlocuită din sfera interioară de către ionii de CN', SCN', NO'$_2$, J', Br' (Cerniaev și Ghelman, 1937).

22. Complecșii combinațiilor clorurilor ECl_2 cu oxidul de carbon, ce se obțin cu toate metalele platinice (deci și cu acelea unde clorurile ECl_2 nu există aparte), sunt întrucâtva diferiți. Cel mai nestabil dintre aceștia este $PdCl_2 \cdot CO$, de culoare galbenă-cafenie, care se poate obține dintr'o soluție alcoolică de $PdCl_2$ saturată cu oxid de carbon.

Derivații respectivi ai altor metale platinice sunt substanțe cristalizate, având compoziția chimică corespunzătoare formulelor: $PtHal_2 \cdot CO$, $EHal_2 \cdot 2\,CO$ (E = Ru, Ir, Pt, Os), $OsHal_2 \cdot 3\,CO$, $OsHal_2 \cdot 4\,CO$ și sunt în unele cazuri atât de stabile, încât prin încălzire se evaporă fără a se descompune. Majoritatea compușilor arătați mai sus sunt incolori. Numai pentru Rh a fost obținută sarea bazică de compoziție $RhCl_2 \cdot RhO \cdot 3\,CO$, care are culoarea roșie și de asemenea se evaporă fără să se descompună. Pentru platină, în afară de compușii pomeniți mai sus, se mai cunosc și alții de formulă generală $M[Pt(CO)X_3]$

23. Derivații carbonilici propriu ziși ai metalelor platinice au fost obținuți numai pentru Ru, Os și Ir. $Ru(CO)_2$ (punct de topire — 22°) incolor, se obține printr'o acțiune îndelungată a oxidului de carbon asupra pulberii de ruteniu la temperatura de 300° și la o presiune de 400 atm. Acest compus are o stabilitate relativ slabă, iar la o încălzire ușoară el se transformă într'un corp solid de culoare portocalie-roșie, cu formula $Ru_2(CO)_9$, care de abia la 150° începe să se descompună. $Ru_2(CO)_9$ este foarte stabil la lumină și aer, este însă solubil în apă și poate fi recristalizat în benzen. Există de asemenea, după cât se pare, polimerul $Ru(CO)_4$, de culoare verde, precum și nitrozilul roșu cu compoziția $Ru(NO)x$ unde $x = 5$ sau 4.

Carbonili analogi pentru osmiu pot fi obținuți prin acțiunea CO asupra OsO_4 sub presiune. $Os(CO)_5$, incolor, se topește la — 15°, iar $Os_2(CO)_9$ de abia la 224° (însă începe să distile dela 130°).

Carbonilii iridiului se obțin prin încălzire îndelungată până la o temperatură de 140° în atmosferă de oxid de carbon, sub presiune mare. Compoziția lor corespunde formulelor $[Ir(CO)_3]x$ și $[Ir(CO)_4]_2$. Cristalele galbene ale primului distilă într'o atmosferă de CO la 250° și sunt insolubile în CCl_4. Cristalele verzi-gălbui ale celui de al doilea distilă într'o atmosferă de CO la 160°, fiind însă insolubile în CCl_4.

Pentru o obținere mai ușoară a carbonililor de rodiu se folosește metoda acțiunii oxidului de carbon asupra pulberii fine de rodiu metalic în loc de $RhCl_3$. Dintre aceștia $[Rh(CO)_4]_2$ și $[Rh(CO)_3]x$ sunt substanțe cristaline de culoare portocalie și roșie-cărămizie. In afară de acestea s'a mai obținut compusul carbonilic de culoare neagră, de compoziție $Rh_4(CO)_{11}$. Sunt cunoscuți de asemenea derivații carbonilici ai rodiului și iridiului de tipul $E(CO)_4H$, analogi combinațiilor corespunzătoare ale cobaltului (§ 2, 39).

Combinațiile elementelor *trivalente* sunt mai caracteristice pentru *rodiu* și *iridiu*. Dintre hidroxizi — $Rh(OH)_3$, de culoare galbenă și $Ir(OH)_3$, de culoare verde — sunt practic insolubili în apă. Ei se caracterizează prin însușiri bazice

slabe, iar prin încălzire se deshidratează uşor, trecând în oxizii E_2O_3, de culoare neagră. Pe lângă sărurile obişnuite ale acestor elemente se mai cunosc şi o serie întreagă de compuşi complecşi.

24. Rh_2O_3, de culoare cenuşie-neagră, insolubil în acizi, se obţine prin încălzire până la 600° a Rh metalic în oxigen. La 1100° acesta se descompune din nou în metal şi oxigen. Prin calcinarea negrului de rodiu în atmosferă de fluor se pot obţine cristale roşii de RhF_3 insolubile în apă, acizi şi baze. Cu clorul Rh se combină la 250...300°, Ir abia la circa 600°. Pentru ambele elemente, clorurile lor ECl_3 — cea roşie $RhCl_3$ şi cea verde $IrCl_3$ — care prin încălzire îndelungată până la 650° trec în cristale galbene, sunt cele mai stabile dintre derivaţii clorului, în condiţii normale. Aceste cloruri obţinute pe cale uscată sunt insolubile în apă şi acizi.

Prin topirea pulberii de rodiu metalic cu $KHSO_4$ se obţine sulfatul $Rh_2(SO_4)_3$, uşor solubil în apă. In aceleaşi condiţii iridiul formează Ir_2O_3, de culoare neagră, insolubil în apă şi acizi. Din soluţia de $Rh_2(SO_4)_3$ bazele precipită $Rh(OH)_3$, de culoare galbenă ca lămâia, insolubilă în apă, dar uşor solubilă în acizi. Hidroxidul de iridiu analog, de culoare verde, poate fi obţinut prin acţiunea bazelor slabe asupra soluţiei $Na_3(IrCl_6)$ în atmosfera unor gaze inerte oarecare, de oarece $Ir(OH)_3$ se oxidează uşor în aer.

Prin acţiunea acizilor asupra $Rh(OH)_3$ pot fi obţinute sărurile respective pentru Rh^{3+} şi a diferiţilor anioni, de pildă clorura delicvescentă de compoziţie $RhCl_3 \cdot 4\,H_2O$, de culoare roşie, ce se disolvă uşor în apă. Interesant este faptul că $RhCl_3$ anhidră, ce se formează prin încălzirea acestei sări într'un curent de HCl până la temperatura de 180°, este uşor solubilă, în apă, pe când dacă este încălzită mai departe ea trece într'o substanţă insolubilă. Dimpotrivă, $IrCl_3$ obţinută pe cale uscată, sub formă de cristal hidratat de coloare verde închisă, este uşor solubil în apă. Trecând prin soluţie un curent de hidrogen sulfurat, se depune Ir_2S_3, de coloare brună, solubilă în $(NH_4)_2S$. Analoagă după compoziţie şi nuanţă este sulfura de rodiu, care la rece precipită încet, dar este insolubilă în $(NH_4)_2S$.

25. Dintre derivaţii rodiului şi iridiului, având ionul E^{3+} în complexul cationului, sunt cunoscuţi în special foarte mulţi amoniacaţi stabili, care în majoritate corespund tipului $[E(NH_3)_6]X_3$, $[E(NH_3)_5 \cdot OH_2]X_3$ şi $[E(NH_3)_5X]X_2$. Ca exemplu de compuşi de felul ultimului, pot fi daţi $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, galben aprins şi $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, galben-cafeniu,careîn soluţii proaspete şi sub acţiunea $AgNO_3$ precipită imediat doi din ionii de clor. Interesant este faptul că amoniacaţii Rh, cu un număr impar de molecule de NH_3 în sfera interioară, se formează mai uşor şi sunt mai stabili decât cei cu număr pereche. (Lebendinschi, 1935).

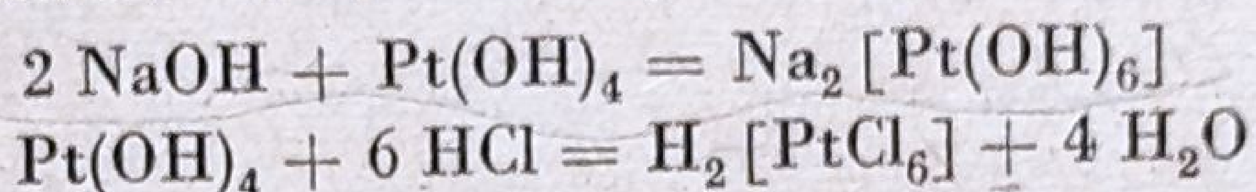
Dintre anionii complecşilor Rh^{3+} şi Ir^{3+} se cuvine să subliniem mai întâi sulfaţii dubli de tipul alaunilor $M[E(SO_4)_2] \cdot 12\,H_2O$. Cei mai caracteristici şi mai stabili dintre aceştia şi totdeodată cei mai răspândiţi sunt complecşii de tipul $M_3[EX_6]$, cu cei mai diferiţi x cunoscuţi ($X = Cl^-$ NO_2^- CN^- etc., $2\,X = SO_4^{2-}, SO_3^{2-}$ etc.) Dintre aceştia se relevă îndeosebi $Na_3[IrCl]_6$, ce serveşte ca materie primă pentru obţinerea diferiţilor derivaţi ai Ir^{3+}. Acesta însuşi poate fi obţinut prin încălzirea amestecului de NaCl cu pulbere de iridiu într'un curent de clor şi apoi la 400...500° într'o atmosferă de HCl. Din soluţie această sare cristalizează cu 12 molecule de apă.

26. Printre derivaţii simpli ai elementelor trivalente, în afară de cei ai Rh şi Ir, se mai cunosc şi derivaţii simpli ai altor metale platinice. Astfel, tratând $PdCl_2$ cu fluor la 200...250°, se obţine o pulbere higroscopică neagră de PdF_3, solubilă în apă fără a se descompune, însă eliberând clorul din acidul clorhidric. Produsul principal al acţiunii dintre paladiu şi fluor (la circa 500°), nu este totuşi PdF_3 ci PdF_2, care încă n'a fost separat în stare pură. Prin încălzirea Ru metalic într'o atmosferă de clor la circa 400°, se obţine compusul lui superior stabil în condiţii normale — clorura $RuCl_3$ — ce formează cristale colorate cafeniu-negricioase, insolubile în apă şi în acizi (VIII, § 5, 36).Se cunoaşte de asemenea şi bromura, de compoziţie analoagă. Pe calea încălzirii Os metalic într'o atmosferă de clor la o temperatură de peste 700°, urmată de o răcire rapidă, putem obţine o pulbere de $OsCl_3$, de culoare cafenie închisă, higroscopică şi uşor solubilă în apă. Soluţia diluată a acesteia, tot de culoare cafenie închisă, are o acţiune slab acidă asupra turnesolului şi este stabilă nu numai la rece, ci şi la fierbere. Clorurile platinei trivalente se formează prin încălzirea metalului într'o atmosferă de clor la circa 400°, bromurile şi iodurile prin încălzirea la aceeaşi temperatură a negrului de platină în vapori de brom şi iod, într'un tub închis. Un derivat important al platinei trivalente este sarea de culoare brună cu compoziţia

$Pt(CN)_3 \cdot 2\,KCN\,.\,3\,H_2O$. A fost obținut de asemenea Pt_2O_3, însă sub forma de hidrat și Pt_2S_3.

27. Pentru derivații complecși ai ruteniului și osmiului trivalenți sunt caracteristice în special complecșii de tipul $M_3[EX_6]$ și $M_2[EX_5]$. Compușii ultimului se cunosc și pentru rodiu. In cazurile Ru și Os se observă uneori pătrunderea în interiorul sferei lor a unei molecule de H_2O sau de NO, mărind cifra de coordinație a atomului central până la șase. Ca exemplu de compuși de acest fel avem $K_2[RuCl_5 \cdot H_2O]$ de culoare cafenie-violetă, care cu apa dă o soluție de culoare galbenă-portocalie. Se cunosc de asemenea complecșii amoniacali ai ruteniului, având aceeași structură ca derivații respectivi ai Rh și Ir. Complecșii derivați ai platinei trivalente sunt relativ puțini numeroși și corespund în bună parte tipurilor $M[PtX_4]$ și $M_2[PtOX_3]$.

Bioxizii EO_2 corespunzători elementelor *tetravalente* se cunosc și pentru toate metalele platinice. Ceilalți derivați ai acestei valențe sunt caracteristici în special pentru *platină*. $Pt(OH)_4$, de culoare roșie-cafenie, este solubil în acizi și în baze puternice, iar prin încălzire începe să piardă oxigenul înainte de a se descompune definitiv. Compușii rezultați din acțiunea acizilor sau a bazelor asupra acestuia nu sunt de regulă săruri simple, ci compuși complecși. Astfel reacția dintre el și NaOH sau HCl, se desfășoară după schema :



$$2\,NaOH + Pt(OH)_4 = Na_2\,[Pt(OH)_6]$$
$$Pt(OH)_4 + 6\,HCl = H_2\,[PtCl_6] + 4\,H_2O$$

Formarea complecșilor amoniacali ai elementelor tetravalente cercetate este caracteristică numai pentru platină, iar majoritatea lor corespund tipurilor $[Pt(NH_3)_6]X_4$ și $[Pt(NH_3)_4X_2]X_2$. Dimpotrivă complecșii anionilor cu formula generală $M_2[EX_6]$, (unde X în majoritatea cazurilor este unul dintre halogeni) sunt cunoscuți pentru toate metalele din grupa platinei, afară de rodiu. Derivații platinei, corespunzători acestui tip, au o culoare galbenă, iar derivații celorlalte metale platinice sunt de obicei colorați în diferite nuanțe de roșu. Stabilitatea lor depinde puternic de natura atomului central, însă cei mai stabili sunt derivații platinei.

Produsul cu acest element, ce se desface liber în comerț, acidul *platino-clorhidric* $[H_2(PtCl_6)]$ poate fi ușor obținut prin disolvarea platinei în acid clorhidric, saturat cu clor. Prin acțiunea sărurilor $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$ și $Cs^{\cdot}$ asupra soluției se depune un precipitat de culoare galbenă, corespunzător *cloro-platinaților*, fapt adesea folosit în chimia analitică pentru identificarea cationilor enumerați.

28. Prin acțiunea directă a elementelor și sub acțiunea căldurii, se formează dintre bioxizii EO_2 numai IrO_2, RuO_2 și PtO_2, de culoare albastră închisă (ultimul oxid cu oxigen, sub presiune la 150 atmosfere). Acești trei bioxizi sunt insolubili nu numai în apă, ci și în majoritatea acizilor.

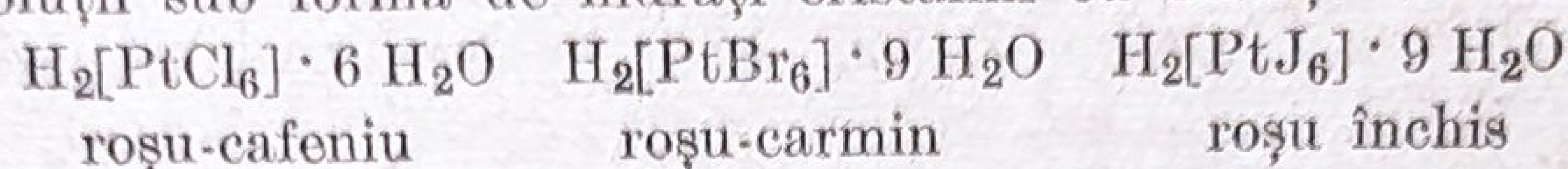
De asemenea RhO_2, de culoare cafenie, este insolubil în acizi și se poate obține prin topirea rodiului metalic cu sodă și silitră ; OsO_2, de culoare neagră (în stare cristalină este galben-cafeniu), se obține prin reducerea atentă a superoxidului de osmiu $[(OsO_4)]$. Prin încălzirea lor în atmosferă de hidrogen, toți acești oxizi se reduc ușor până la metalul respectiv.

Bioxidul de paladiu este cunoscut numai sub formă de hidroxid $Pd(OH)_4$, de culoare roșie închisă ; el se depune ca precipitat prin acțiunea bazelor asupra soluției de cloruri complexe $M_2[PdCl_6]$. Imediat după precipitare el este solubil în acizi diluați și NaOH concentrat. $Pd(OH)_4$, fiind un oxidant puternic, se descompune treptat chiar în condiții normale, iar prin încălzire la 200° trece complet în PdO.

29. Cristalele delicvescente de PtF_4, de culoare galbenă-cafenie, pot fi obținute prin încălzirea piliturii de platină într'o atmosferă de fluor. In apă ea se disolvă fără a se

descompune. Primul derivat, care începe să se formeze de abia dela 250° în sus, sub acțiunea clorului asupra platinei, este $PtCl_2$. Continuând încălzirea în clor la temperatura de circa 300°, se obțin cristale de $PtCl_4$, de culoare roșie-cafenie. In condiții speciale pot fi obținute direct din elemente (în tuburi închise și sub presiune) și $PtBr_4$ și PtJ_4.

In apă $PtCl_4$ se disolvă ușor, formând acidul complex $H_2[PtCl_4(OH)_2]$, cunoscut și în stare liberă. In prezența HCl și printr'o încălzire mai puternică se obține $H_2[PtCl_6]$, care e mai stabil. Acest acid, precum și derivații corespunzători ai bromului și ai iodului, se separă din soluții sub formă de hidrați cristalini cu nuanțe caracteristice :



$H_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O$ — roșu-cafeniu; $H_2[PtBr_6] \cdot 9\,H_2O$ — roșu-carmin; $H_2[PtJ_6] \cdot 9\,H_2O$ — roșu închis

Derivații analogi ai fluorului sunt cunoscuți numai sub forma sărurilor de potasiu, constituind cristale galben deschis, greu solubile în apă. Dintre alte săruri ale platinei tetravalente e de relevat sulfura, PtS_2, cenușie închis, aproape insolubilă în apă și acizi (afară de apă regală). Prin fierberea soluției de $PtCl_4$ cu sodă se obține hidroxidul de platină, $Pt(OH)_4$.

Disolvând platina în apă regală nu se formează dela început $H_2[PtCl_6]$, ci complexul de compoziție $(NO)_2[PtCl_6]$, care se poate distinge prin evaporări succesive ale amestecului cu HCl concentrat. Acidul platinoclorhidric obținut astfel se dislovă ușor nu numai în apă, ci și în alcool și în eter, soluția căpătând o nuanță gălbuie. E interesant faptul că prin introducerea ionilor de argint ($Ag^{\cdot}$) în soluția de $H_2[PtCl]_6$, ea nu precipită AgCl, ci cloroplatinatul de argint $Ag_2[PtCl_6]$, de culoare cenușie deschis. Acest lucru arată clar cât de mică este concentrația ionilor de Cl' în soluție, deci cât de stabil este anionul complex $[PtCl_6]''$. Acidul platinoclorhidric precum și unele săruri ale lui au aplicație în fotografie.

30. In soluțiile ce conțin în același timp Cl' și J' are loc între anionii complecși ai $[PtJ_6]''$ următorul echilibru după schema sumară :



$$[PtCl_6]'' + 6\,J' \rightleftarrows [PtJ_6]'' + 6\,Cl'.$$

Adăugarea de ioduri la soluția de $H_2[PtCl_6]$ determină o deplasare a echilibrului spre dreapta, ceea ce produce o virare a nuanței lichidului dela galben spre roșu închis, sau — în cazul concentrațiilor mici — dela aproape incolor spre trandafiriu. Această reacție este atât de sensibilă, încât poate fi folosită la identificarea platinei.

31. In afara numărului mare de derivați $H_2[PtX_6]$, pentru platină mai sunt parțial cunoscuți și exponenți ai anionilor complecși, care conțin în sfera lor interioară ioni de hidroxili sau de oxigen ; ei aparțin tipurilor : $M_2[PtX_4(OH)_2]$, $M_2[PtX_2(OH)_4]$, $M_2[Pt(OH)_6]$. După cum rezultă din aceste formule, toți acești compuși sunt derivați ce se obțin prin hidroliza succesivă a $H_2[PtX_6]$. In special prin tratarea cu un exces de baze a soluției de $H_2(PtCl_6)$ se pot forma săruri alcaline de tipul $M_2[Pt(OH)_6]$, care în stare solidă se prezintă ca o substanță cristalină de culoare galbenă-aurie. Prin acțiunea acizilor asupra soluției lor se depune un precipitat alb de $H_2[Pt(OH)_6]$ liber. Cianurile complexe ale platinei tetravalente n'au caracteristice deosebite, totuși sarea de culoare roșie-arămie cu compoziția $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$, poate fi obținută prin acțiunea clorului asupra $K_2[Pt(CN)_4]$.

32. IrF_4, de culoare galbenă-cafenie, de aspect uleios, analoagă după compoziție cu tetrafluorura de platină, se obține prin încălzirea IrF_6 cu pulberea de *iridiu*. In contact cu apa, IrF_4 se descompune repede în HF și $Ir(OH)_4$, de culoare albastră închis, aproape insolubilă în baze, dar ușor solubilă în acizi. $IrCl_4$, de culoare neagră, poate fi obținută numai prin încălzirea $IrCl_3$ în atmosferă de clor la mare presiune. Acest compus este foarte nestabil și eliberează ușor o parte din clor, trecând din nou în $IrCl_3$. Mult mai stabilă este $K_2[IrCl_6]$, de culoare roșie închis, ce se obține de obicei prin încălzirea amestecului de pulbere de iridiu metalic și KCl într'un curent de clor. Clorura *ruteniului* tetravalent se formează prin eliberarea clorului (la trecerea în $RuCl_3$) ca produs intermediar în reacția dintre RuO_4 și HCl. Compușii complecși corespunzători (de exemplu $K_2[RuCl_6]$ negru, sunt foarte stabili, însă numai $RuCl_4$ în stare liberă n'a fost obținut. Dimpotrivă, la *osmiu*, clorura $OsCl_4$ este mult mai stabilă la temperatura obișnuită a derivaților clorurați. Cristalele de culoare neagră ale acestui compus se obțin prin încălzirea pulberei de osmiu într'o atmosferă de clor la 700°, urmată de o răcire treptată a sistemului. Prin încălzire sub vacuum, sau în atmosferă de clor, $OsCl_4$ distilă. In apă ea se disolvă încet, iar soluția de culoare galbenă hidrolizează treptat, depunând precipitatul negru $Os(OH)_4$. Acesta pierde ușor apa, iar la 100° trece complet în OsO_2. Compușii sulfuroși de tipul ES_2, precum și analogii lor cu seleniu și telur, sunt cunoscuți pentru toate metalele platinice (afară de Rh, la care acest tip este caracteristic numai pentru telururi). După șirul S—Se—Te stabilitatea lor descrește.

33. Derivații elementelor *pentavalente* pentru metalele examinate au caracteristice slabe și sunt puțini la număr. Cel mai însemnat este RuF_5, de culoare verde închis (punct de topire 101°, punct de fierbere 250°), ce se obține prin încălzirea pulberii de ruteniu într'un curent de fluor la circa 300°.

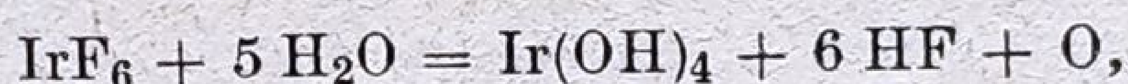
Derivații elementelor *hexavalente* sunt caracteristice pentru *osmiu* și *ruteniu*. Amândouă aceste metale, prin topirea lor cu alcali în prezența oxidanților ($KClO_3$, KNO_3 etc.) formează sărurile respective ale acizilor *osmic* și *rutenic* cu formula generală M_2EO_4. Ca exemplu pentru asemenea produși (*osmiați* și *rutenați*) pot servi $K_2OsO_4 \cdot 2\,H_2O$, de culoare roșie-violetă și $K_2RuO_4 \cdot H_2O$, de culoare verde închis. Atât unul cât și celălalt sunt relativ nestabili în condiții obișnuite, însă caracterul schimbărilor lor este absolut diferit. Rutenații se reduc ușor până la RuO_2, deși sunt combinațiile cele mai stabile ale ruteniului. Dimpotrivă osmiații se oxidează ușor până la OsO_4 (chiar sub acțiunea oxigenului din aer) în prezența unui mare exces al unei baze slabe.

34. La ambele aceste elemente se cunosc derivații complecși cu formula generală $M_2[EO_2X_4]$. Indeosebi la osmiu aceste combinații se găsesc în număr mare, fiind deosebit de caracteristice, din ele obținându-se și complecșii cationici de tipul $[OsO_2(NH_3)_4]X_2$.

35. Acidularea soluțiilor de osmiați determină în acelaș timp formarea OsO_4 și OsO_2. Din acest punct de vedere osmiații se aseamănă foarte mult cu manganații.

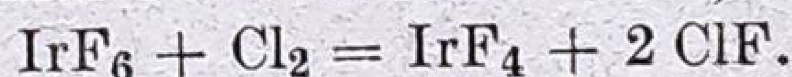
In afară de săruri se mai cunosc o serie întreagă de derivați organici (în special esteri complicați) ai acidului osmic. E interesant că ultimii se formează nu numai sub forma obișnuită de H_2OsO_4, ci sub forma mai hidratată H_4OsO_5 și H_6OsO_6.

36. Dintre celelalte metale din grupa platinei se cunosc îndeosebi derivați ai elementelor tetravalente pentru iridiu și platină. Produsul rezultat din acțiunea directă a fluorului asupra iridiului metalic la cald este IrF_6, de culoare galbenă. Această substanță care se topește ușor (punct de topire 44°) și este foarte volatilă (punct de fierbere 53°), se deosebește printr'o pronunțată activitate chimică. Cu apa ea reacționează energic după schema:



$$IrF_6 + 5\,H_2O = Ir(OH)_4 + 6\,HF + O,$$

iar oxigenul rezultat apare parțial sub formă de ozon. In lipsa reducătorilor (și a apei) IrF_6 se reduce până la IrF_4 chiar cu clorul liber. Reacția are loc după ecuația:



$$IrF_6 + Cl_2 = IrF_4 + 2\,ClF.$$

37. Prin electroliza soluției de $Pt(OH)_4$ în KOH, la anodul puternic răcit se depune în cele din urmă un produs de compoziție $3\,PtO_3 \cdot K_2O$. Printr'o tratare atentă a acestuia cu acid acetic diluat se poate obține în stare liberă *trioxidul de platină* (PtO_3), de culoare roșie-cafenie. Acesta este foarte nestabil și pierde treptat un atom de oxigen chiar la temperatură obișnuită. El pune energic în libertate clorul din acidul clorhidric diluat, formând în acelaș timp $H_2[PtCl_6]$.

38. Prin oxidările anodice ale compușilor rodiului într'un mediu oxicloric se obține un lichid de culoare violetă ce conține probabil H_2RhO_4. Sărurile respective ale acestui acid n'au fost încă separate.

39. Compușii, corespunzând stării *heptavalente* pentru elementele din grupa metalelor platinice sunt cunoscuți numai pentru *ruteniu*. Trecând cu atenție un curent de clor prin soluția de K_2RuO_4, de culoare roșie, aceasta își schimbă culoarea în verde, din cauza formării *perrutenatului* de potasiu, $KRuO_4$. Pe măsură ce se răcește soluția, încălzită din timpul reacției, se formează cristale negre de $KRuO_4$. Acesta încălzit la peste 200° trece în K_2RuO_4. La acelaș rezultat se ajunge tratând $KRuO_4$ în soluție bazică. Dimpotrivă, prin acidularea soluției de K_2RuO_4, aceasta se descompune dela sine în $KRuO_4$ și RuO_2. Așa dar rutenații și perrutenații se află în aceeași legătură unii față de alții ca și manganații față de permanganați.

Derivații elementelor *octovalente* sunt caracteristice pentru *osmiu* și în parte pentru *ruteniu*. Prin acțiunea directă a fluorului asupra pulberii de osmiu

metalic la aprox. 250⁰ se obțin vapori de OsF_8 incolori. Prin răcire aceștia condensează formând cristale de culoare galbenă ca lămâia, cu punctul de topire la 34⁰ și cel de fierbere la 48⁰. Din punct de vedere chimic octofluorura de osmiu se caracterizează prin proprietăți oxidante foarte puternice. Vaporii ei oxidează energic diferite substanțe organice (și atacă violent pielea). Cu apa OsF_8 se descompune treptat în HF și OsO_4.

Tetraoxidul de osmiu este mult mai stabil în aceleași condiții decât ceilalți oxizi ai osmiului și se formează încetul cu încetul din pulberea lui metalică sau din compușii lui, chiar numai prin simplul contact cu aerul. El se poate mai ușor obține prin încălzirea până la roșu a pulberii de Os într'un curent de oxigen. Tetraoxidul de ruteniu, analog după compoziție, se poate obține prin tratarea K_2RuO_4 cu exces de clor. Amândoi acești tetraoxizi sunt ușor fuzibili (temperatura de topire : OsO_4 41⁰, RuO_4 25⁰) și ușor volatili din stările lor cristaline de culoare galbenă deschis (OsO_4) sau galbenă-aurie (RuO_4) ; vaporii lor au un miros caracteristic pronunțat, irită puternic ochii și sunt foarte otrăvitori. Prin determinarea densității vaporilor acestor doi tetraoxizi se adeverește formula simplă EO_4, ce definește și greutatea lor moleculară respectivă. In apă sunt destul de solubili, însă soluțiile lor nu dau o reacție acidă cu turnesolul.

Deși sunt oxidanți puternici, totuși diferența în ceea ce privește stabilitatea lor apare destul de pronunțată. In timp ce OsO_4 fierbe la 131⁰ fără să se descompună, tetraoxidul de ruteniu, încălzit la 108⁰, se descompune cu explozie în RuO_2 și oxigen. In condiții normale, fără a veni în contact cu un reducător, OsO_4 nu suferă nicio schimbare, în timp ce RuO_4 se poate păstra vreme îndelungată numai la întuneric și uscat. Tetraoxidul de osmiu este ușor solubil în alcool și este redus de acesta treptat până la OsO_2 ; dimpotrivă RuO_4 explodează în contact cu alcoolul. In general RuO_4 se arată deci mult mai nestabil decât OsO_4, iar proprietățile lui oxidante se manifestă rar.

40. Tetraoxidul de osmiu este folosit în medicină (la tratarea ischiasului, nevralgiilor, sarcomului, etc.) și în preparatele microscopice pentru diferite țesuturi organice. Ultima aplicație se bazează pe proprietatea grăsimilor din țesături de a reduce OsO_4 la OsO_2, colorându-l în negru, culoarea bioxidului de osmiu.

41. Remarcabilă este solubilitatea deosebită a OsO_4 în lichidele organice, față de solubilitatea lui în apă. De exemplu 100 g CCl_4 disolvă la 25° 375 g OsO_4, în timp ce 100 g de apă disolvă în aceleași condiții numai 7 g. Cantități extrem de neînsemnate de OsO_4 măresc brusc puterea oxidantă a $KClO_3$ în mediile slab acide.

42. Cu acidul clorhidric, RuO_4 se reduce până la $RuCl_3$, însă în acidul concentrat se formează la început RuO_2Cl_2 și $RuCl_4$, nestabile. Acidul clorhidric diluat nu acționează asupra OsO_4, cel concentrat transformă însă tetraoxidul de osmiu în $OsCl_4$. Intr'o soluție de iodură de potasiu slab acidulată cu acid clorhidric, OsO_4 dă o colorație puternică de verde smarald determinată probabil de reducerea tetraoxidului până la OsJ_2. Sub acțiunea bazelor (prin încălzire) RuO_4 eliberează oxigen, trecând la început în $KRuO_4$ și apoi în K_2RuO_4. Bazele diluate nu au o acțiune însemnată asupra OsO_4, cele concentrate formează însă cu acesta compuși de adiție cristalină, de tipul $M_2[OsO_4(OH)_2]$ (Ciugaev, 1918), colorați în diferite nuanțe dela galben până la roșu-cafeniu. Acidul lor liber nu a fost încă obținut, deși există în soluție, puțin desigur ($K_1 = 8 \cdot 10^{-13}$). Tetraoxidul osmiului formează de asemenea complecși hidroxilici de tipul $M_2[OsO_4F_2]$ cu fluorurile de Rb și Cs.

43. Acțiunea concomitentă a soluțiilor concentrate de NH_3 și KOH asupra OsO_4 determină formarea sării de potasiu a acidului *osmic* :



$$OsO_4 + NH_3 + KOH = K[NOsO_3] + 2\,H_2O$$

Această sare se prezintă sub formă de cristale galbene care, prin încălzire la 440°, eliberează azotul, transformându-se într'o substanță de culoare albastră închisă cu compoziția $KOsO_3$.

Prin tratarea osmiatului de potasiu cu HCl concentrat, la rece, se produce o degajare de clor, formându-se cristale de $K_2[NOsCl_5]$ colorate în roşu-rubiniu. Inlocuirea prin clor a oxigenului şi nu a azotului din această reacţie dovedeşte existenţa unei foarte puternice legături între osmiu şi azot.

Din materialul cercetat mai sus rezultă că valenţa unuia sau altuia dintre metalele platinice depinde în gradul cel mai înalt de natura elementului cu care acesta se uneşte pentru a da naştere la compuşi. De exemplu, formulele cele mai caracteristice, pentru fluorura, oxidul şi clorura de ruteniu vor fi: RuF_5, RuO_2 şi $RuCl_3$. Având în vedere că din punct de vedere chimic combinaţiile cu oxigenul sunt cele mai importante, putem socoti în general starea tetravalentă ca fiind cea mai potrivită pentru ruteniu.

Cu tot numărul mare de combinaţii pe care le formează elementele din grupa platinei, folosirea lor practică în chimie este strâns legată de proprietăţile catalitice ale *metalelor însăşi*. Ele grăbesc mai mult sau mai puţin diferitele reacţii chimice, dar mai ales înlesnesc procesul chimic acolo unde reacţiile au loc cu participarea hidrogenului în stare gazosă. Cel mai interesant este din acest punct de vedere paladiul, în prezenţa căruia hidrogenul, chiar la rece şi în întuneric, reduce clorul, bromul, iodul şi oxigenul, trece SO_2 în H_2S, ClO_3' în Cl', $FeCl_3$ în $FeCl_2$ etc. Paladiul saturat în hidrogen, în prezenţa concomitentă a oxigenului şi a apei, este capabil să transforme N_2 în NH_4NO_2, adică realizează legarea azotului liber în condiţii obişnuite de temperatură şi presiune.

44. Deoarece acţiunea catalitică a unui sau a altuia dintre metalele date este cu atât mai mare cu cât acesta dispune de o suprafaţă mai întinsă la prepararea catalizatorilor se caută a se obţine pe cât posibil o mărire a acesteia. Metalul se aşează în acest scop adesea ori pe substanţe poroase inerte oarecare, ca de exemplu asbestul. In special *asbestul platinat* se poate obţine prin îmbibarea asbestului cu o soluţie de 1...2% $H_2[PtCl_6]$, după care el se încălzeşte la roşu.

Adesea catalizatorii metalici se prepară şi fără substanţele poroase de bază. Folosirea catalizatorilor de un fel sau de altul se face dela caz la caz, alegându-se cel mai potrivit iar gradul de pulverizare a metalului e determinat de modul lui de producere. De exemplu, *platina buretoasă* se obţine printr'o încălzire uşoară a $(NH_4)_2[PtCl_6]$, *negrul de platină* conţinând mai mult metal fărâmiţat, prin reducerea soluţiei de $H_2[PtCl_6]$ cu zinc metalic, iar *platina coloidală*, care e şi cea mai fină, prin reducerea aceleiaşi soluţii prin clorură de staniu.

Cu toată persistenţa în multe privinţe a unor deosebiri importante, metalele platinice se aseamănă în general cu elementele, din familia fierului şi unele şi altele fiind albe argintii sau de culoare metalică cenuşie, caracterizându-se prin fuzibilitate şi volatilitate grea şi, având o temperatură de topire la fel de schimbătoare, aceasta scăzând pe măsură ce trecerea prin grupă se face pe jos în sus şi dela stânga la dreapta (cel mai greu fuzibil fiind osmiul, iar cel mai uşor nichelul). Pentru metalele din grupa a VIII-a, caracteristica cea mai deosebită este acţiunea lor catalitică puternică. Ionii acestora au o tendinţă foarte pronunţată de a forma compuşi complecşi. In majoritatea cazurilor atât compuşii simpli cât şi cei complecşi sunt coloraţi.

Aproape toate elementele grupei a VIII-a formează compuşi corespunzători diferitelor grade de valenţă, iar modificarea lor se produce relativ uşor. La trecerea pe grupă de jos în sus şi dela stânga la dreapta, este în deosebi de

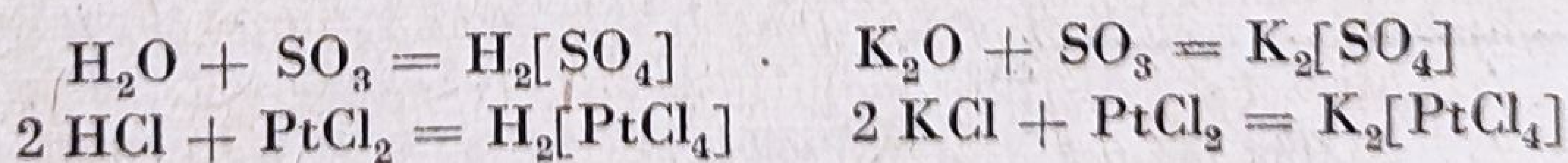
caracteristică pentru unul sau altul din elementele, descreşterea valenţei, după cum se poate vedea din comparaţia de mai jos :

Fe	Co	Ni
II, III	II, III	II
Ru	Rh	Pd
IV, VI, VIII	III	II, IV
Os	Ir	Pt
VIII, VI, IV	III, IV	IV, II

Deşi între elementele din coloanele verticale există deosebiri, acestea nu diferă prea mult dela unul la altul. De exemplu, pentru toate elementele seriei Co, Rh, Ir (în contradicţie cu restul elementelor din grupă) este foarte caracteristică formarea amoniacaţilor de tipul $[E(NH_3)_6]X_3$. Elementele din şirul Fe, Ru şi Os se dovedesc puternici catalizatori la sinteza amoniacului din elemente, iar Ni, Pd, Pt la diverse reacţii de adiţie ale hidrogenului cu compuşii organici. La Fe, Ru şi Os compuşii cu oxigenul sunt mai caracteristici decât cei cu sulful, pe când în şirul Ni, Pd şi Pt se întâmplă contrariul. Atât din acest punct de vedere cât şi din alte privinţe, Fe, Ru şi Os sunt analogi cu Mn şi Re, iar Ni, Pd şi Pt cu Cu, Ag şi Au. Astfel elementele din grupa a VIII-a sunt, după proprietăţile lor chimice, intermediare între elementele apropiate din subgrupa manganului, pe de o parte şi cele din subgrupa cuprului pe de altă parte.

§ 3. **Compuşii complecşi**. Dominând materialul teoretic şi practic din paragrafele şi capitolele precedente, putem întreprinde un studiu mai aprofundat al structurii şi însuşirilor compuşilor complecşi decât s'a făcut până acum. (IX, § 2). Deşi bazele acestei părţi cuprinzătoare şi importante ale chimiei s'au pus de multă vreme (Werner, 1891), iar sistematica substanţelor aferente a fost amănunţit prelucrată, însuşirile acestora nu au fost încă studiate pe deplin. De aceea legătura reciprocă dintre structura compuşilor complecşi şi însuşirile lor poate fi schiţată doar în trăsături foarte generale.

Dacă ne vom limita iniţial la complecşii cu ionii compuşilor de *adiţie*, atunci ni se va evidenţia în primul rând analogia deplină, existentă în ceeace priveşte modul lor de formare, dintre aceştia şi compuşii obişnuiţi ai oxigenului, după cum ne arată, de exemplu, comparaţiile de mai jos :



$$H_2O + SO_3 = H_2[SO_4] \qquad K_2O + SO_3 = K_2[SO_4]$$
$$2\,HCl + PtCl_2 = H_2[PtCl_4] \qquad 2\,KCl + PtCl_2 = K_2[PtCl_4]$$

Acizii oxigenaţi şi sărurile lor constitue, prin urmare, un caz particular de complecşi de tipul pe care-l studiem (al aşa numiţilor *acizi complecşi*). Pe acelaşi plan cu oxigenul, clorul şi alţi ioni negativi, la adiţia pentru formarea acizilor complecşi (adică a compuşilor cu *anionul* complex) pot figura şi radicali acizi ca : CN^-, NO_2^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, etc. Pe de altă parte atomii centrali pot fi ionii cu sarcină pozitivă foarte multe elemente, şi nu rareori cu diferite grade de valenţă. De aceea numărul acizilor complecşi cunoscuţi este foarte

mare şi compoziţia lor destul de variată, precum se vede, de exemplu, din tabela comparativă a fluorurilor (M = metal monovalent) care se dă mai jos:

Cifra de coordinaţie	Exemplu de compus simplu	Exemple de compuşi complecşi
1	ClF	—
2	OF_2	$M[HF_2]$
3	BF_3	$M[MgF_3]$
4	SiF_4	$M_2[FeF_4]$ $M[BF_4]$
5	PF_5	$M[ThF_5]$
6	SF_6	$M_3[AlF_6]$; $M_2[SiF_6]$; $M[SbF_6]$
7	JF_7	$M_2[NbF_7]$
8	OsF_8	$M_4[SnF_8]$ $M_3[TaF_8]$
9	—	$M_5[ZrF_9]$

Adeseori *tipul de structură* influenţează într'o măsură mai mare însuşirile compusului complex decât natura chimică a părţilor lui componente. Inainte

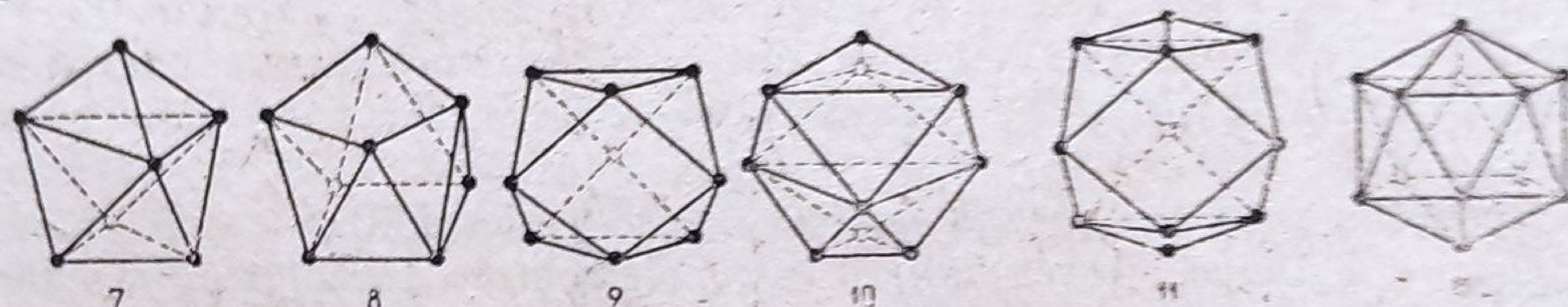


Fig. 416. — Structurile cele mai compacte, la cifrele de coordinaţie mari.

de toate, acesta este caracterizat prin cifra de coordinaţie a atomului central. In general vorbind, această cifră este variabilă şi — pe lângă natura însuşi a atomului central şi a compuşilor de adiţie — ea depinde şi de condiţiile în care are loc formarea complexului (în special în concentraţia părţilor componente şi de temperatură). De exemplu, în cazul fluorurilor complexe de zirconiu se pot obţine produşi cu următoarea compoziţie:

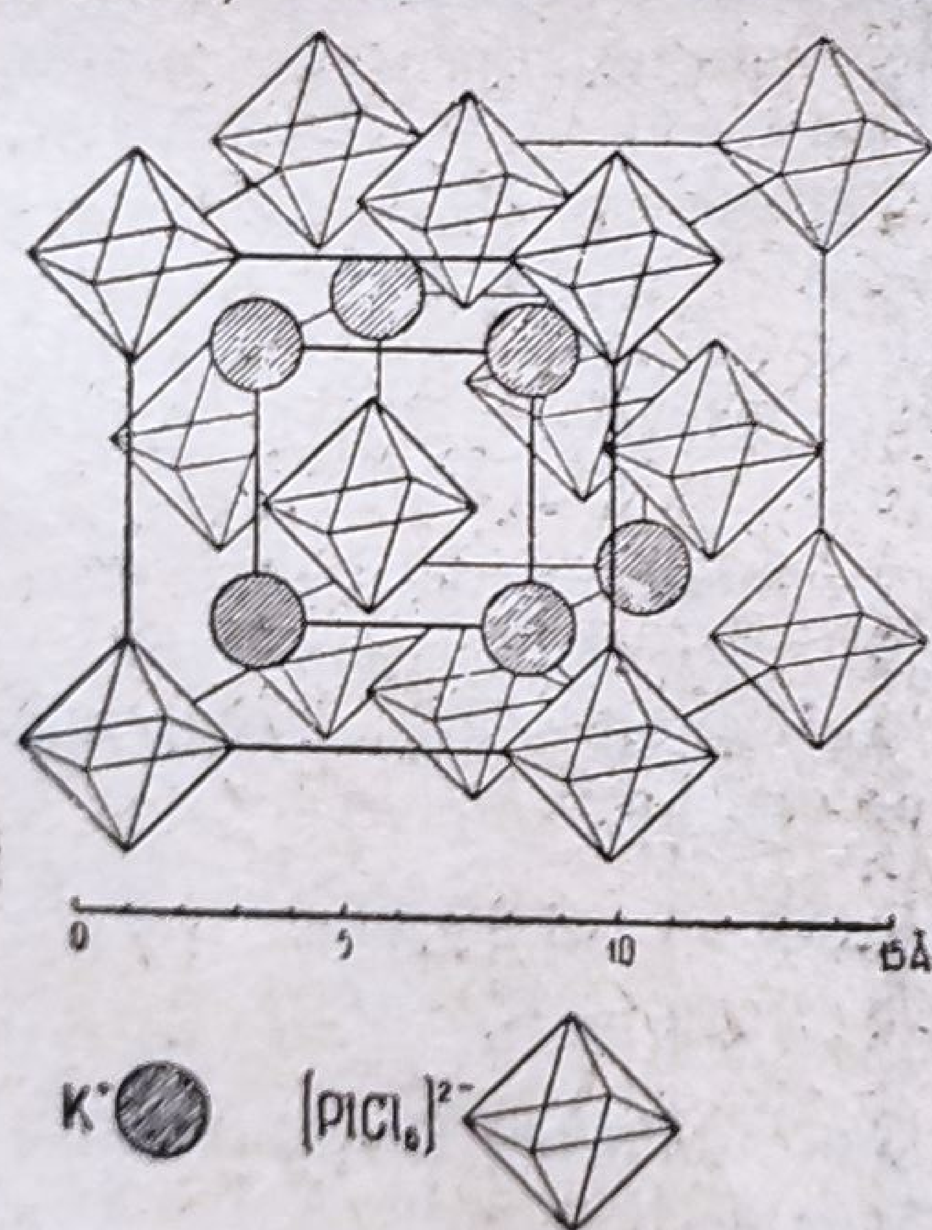


Fig. 417. — Structura cristalină a $K_2[PtCl_6]$.



$M_2[ZrF_6]$ $M_3[ZrF_7]$
$M_4[ZrF_8]$ $M_5[ZrF_9]$

Experienţa ne arată totuşi că pentru mulţi atomi centrali există tipuri determinate de structuri, ce se formează de preferinţă cu un şir de compuşi de adiţie foarte variaţi şi de concentraţii diferite. Aceasta ne îngăduie să vorbim despre cifrele de coordinaţie, care (în condiţii normale) sunt caracteristice pentru astfel de atomi centrali. De exemplu, pentru ionii de Co^{3+} şi Pt^{4+} este caracteristică cifra de coordinaţie 6, iar pentru ionul Pt^{2+}, cifra 4, etc.

Prin compararea materialului experimental pe care-l deținem pentru compușii complecși observăm că cele mai obișnuite sunt structurile ce corespund cifrelor de coordinație 6 și 4. Toate celelalte valori ale cifrelor de coordinație se întâlnesc mult mai rar.

Structura spațială a sferei interioare a complexului se determină în special pe baza cifrei sale de coordinație și prin tendința sa de a ajunge la o compactitate maximă (desime) a particulelor. Imaginându-ne un atom central ca fiind în centrul figurii corespunzătoare, configurațiile cele mai compacte la cifrele de coordinație mici vor fi ca acelea arătate în fig. 50, iar la cifrele de coordinație mari, ca acelea din fig. 416 (Capustinschi, 1930). In special dispoziția octaedrică a corpurilor adiționale pentru cifra de coordinație cea mai răspândită 6, a fost demonstrată direct prin analiza Röntgen a cristalelor unui șir întreg de complecși ca de pildă $K_2[PtCl_6]$ (Fig. 417). Când cifra de coordinație este 4 sau mai mică decât 4, un rol important încep să-l aibă particularitățile individuale ale atomului central și ale compușilor de adiție, în ceea ce privește stabilitatea relativă a modului de așezare spațială. De aceea, de exemplu, pentru cifra de coordinație 4, pe lângă așezarea tetraedrică devine posibilă uneori și așezarea compușilor de adiție în colțurile unui pătrat (având atomul central în centru) ceea ce este caracteristic în special pentru derivații platinei bivalente (fig. 418).

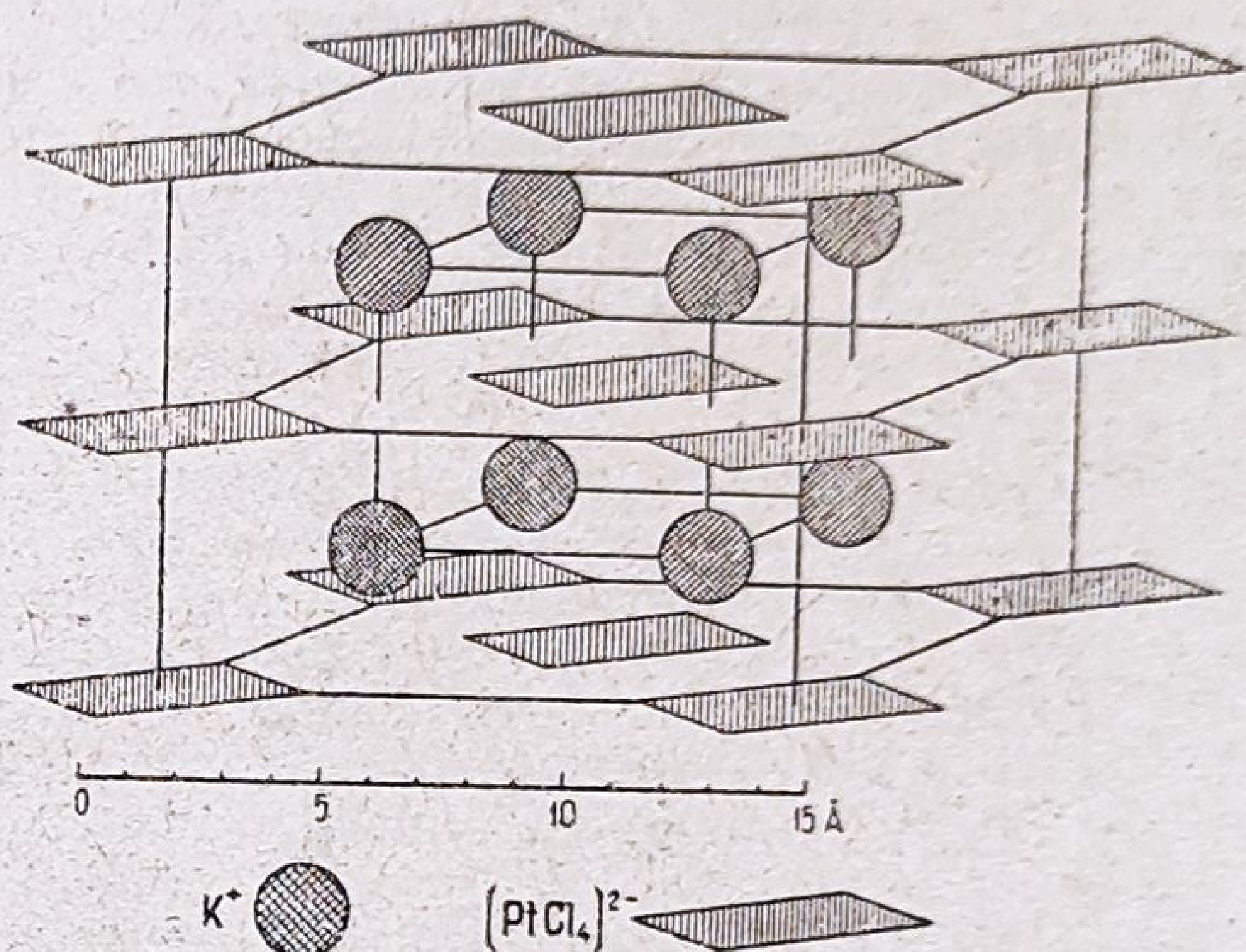


Fig. 418. — Structura cristalină a $K_2[PtCl_4]$.

1. Așezarea spațială (sferică) a compușilor de adiție, când cifra de coordinație este 2 și 3, e în legătură, precum se vede, în primul rând cu *simetria direcțiilor de coordinație* ale atomului central. Insuși atomul sau ionul cu stratul electronic periferic completat are o simetrie sferică. Totuși, adiția unei particule oarecare duce la apariția unor direcții preponderente, având o coordonare respectivă. Numărul total al direcțiilor (Σ) poate fi determinat ca suma dintre numărul de corpuri de adiție și numărul perechilor de electroni liberi ce se găsesc în stratul exterior (valență) al atomului central dat. La valori diferite ale lui Σ corespund în cazurile ideale următoarele valori(α) ale unghiurilor dintre direcțiile de coordinație :

$$\Sigma = 2,\ \alpha = 180^\circ;\ \Sigma = 3,\ \alpha = 120^\circ;\ \Sigma = 4,\ \alpha = 109{,}5^\circ.$$

Conform cu aceasta, structurile pentru particulele AB_2, când $\Sigma = 2$, sunt *lineare* (ioni $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, molecule CO_2, $HgCl_2$ etc.) iar când $\Sigma = 3$ sau 4, structurile sunt *unghiulare* (ioni NO_2, ClO_2, molecule SO_2, H_2O etc.). Exact la fel este situația pentru particulele AB_2, când $\Sigma = 3$ și este caracteristică structura *triunghiului plan* (ioni NO^-_3, CO_3^- molecule BCl_3, SO_3 etc.), iar când $\Sigma = 4$, este structura de *piramidă triunghiulară* (ioni ClO^-_3, SO_2, molecule NH_3, PCl_3, etc.). Diferitele devieri ale unghiurilor față de valorile de 120° și 109,5° sunt probabil condiționate sau de polarizarea atomului central (cazul H_2O, NH_3 etc.), sau de reacția reciprocă a compușilor de adiție. Trebue subliniat faptul că aceasta poate apare, în general vorbind, nu numai la respingere, ci și la atracție (pe socoteala forțelor de dispersiune).

2. Din punctul de vedere al teoriei orientării valențelor (X,§ 2, 2) expunerea făcută acceptă faptul participării la hibridizare nu numai a electronilor de legătură, ci și a electronilor *liberi* de pe stratul exterior (al valențelor) atomului central dat. Cu alte cuvinte toate valențele se examinează ca valențe de ordinul 9. Dacă dintre electronii de legătură vom ține seamă numai de aceia care formează legături, δ ,(X §2,10), atunci datele expuse mai sus pot fi formulate mai simplu : compușilor chimici cu o configurație electronică a atomului în octet le corespunde o simetrie tetraedrică a perechilor de electroni, celor în sextet una trigonală, iar celor în cuartet una lineară.

In funcție de numărul de atomi captați pe această linie de simetrie, apar unul sau altul dintre tipurile de structură moleculară. Acest fapt, în cazul studiat al cifrelor de coordinație mici, este determinat, deci, nu atât de simetria nucleară,cât de aceea *electronică* a atomului central.

3. Configurația tipică pentru numărul de coordinație 4 este acea *tetraedrică*, având atomul care formează complexul în centru. La *moleculele neutre* ea poate avea loc chiar atunci, când atomul central are electronii cu valențe libere. Structura tetraedrului regulat a fost stabilită în special pentru moleculele de $SeCl_4$ și VCl_4. In ambele cazuri simetria nucleară domină în mod vădit pe cea electronică, care ar cere ca locurile proprii de coordinație să fie ocupate de electroni cu valențe libere. Situația inversă este caracteristică pentru molecula de $TeCl_4$, fapt care poate fi determinat în cazul de față de volumul mare al atomului central.

Configurația tetraedrică aplicabilă la *ionii* de tipul AB_4 este cea mai obișnuită. Uneori se întâlnește totuși și structura plan *pătrată* cu atomul care formează complexul în centru. Aceasta este caracteristică pentru un șir de ioni complecși, la care participă Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^{II}, Ag^{II} și Au^{II} în calitate de atomi centrali.

Din punctul de vedere al reacției *dintre* compușii de *adiție*, structura pătrată este posibilă sub aspect energetic numai atunci când valorile $r_A : r_B > 0{,}41$ și devine mai avantajoasă decât cea tetraedrică numai atunci când atracția reciprocă a compușilor de adiție predomină respingerea lor (Necrasov, 1945). Calculul aproximativ al energiei de dispersiune (E_d) și al celei culombiene (E_c) dintre compușii de adiție, la ionul de $[PtCl_4]^{2-}$ a dat rezultatele arătate în fig. 419.

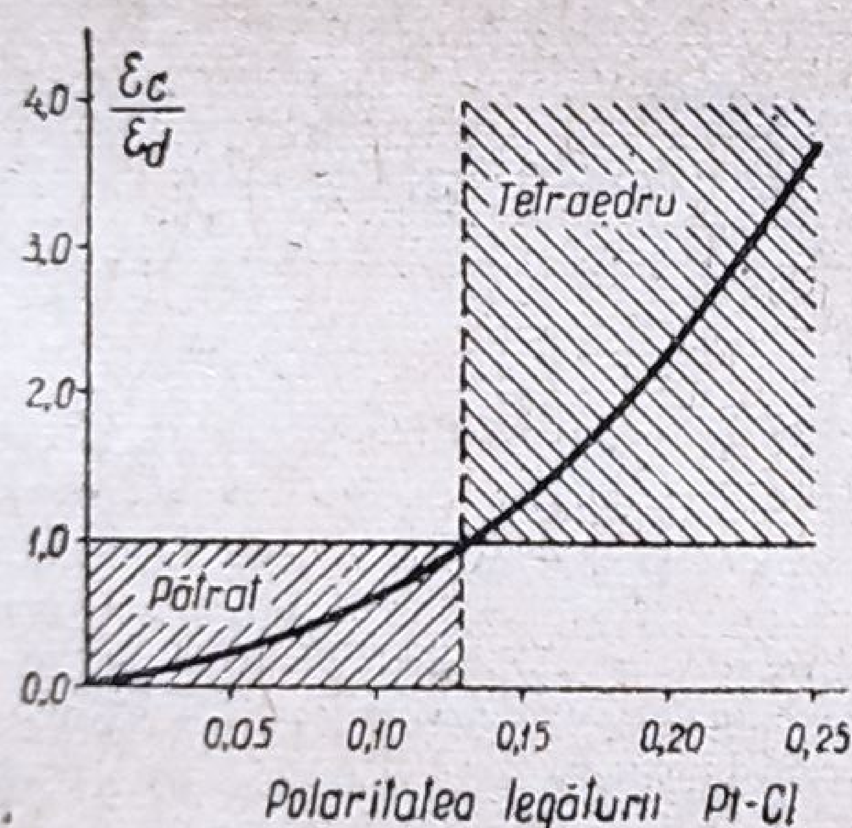


Fig. 419. — Structurile posibile pentru ionul $[PtCl_4]^{2-}$.

Din aceasta se vede că această configurație pătratică este mai avantajoasă din punct de vedere energetic în cazul unei slabe legături de polarizare între Pt—Cl. Deoarece acest lucru are loc în realitate după toate datele, teoria pare să fie confirmată de experiență (fig. 418).

Totuși trebue să ținem seama și de faptul că o configurație nu se stabilește întotdeauna pentru ionul izolat, ci pentru cristalul (sau soluția) corpului ce intră în compoziție, ionul studiat căpătând cu alte cuvinte structura spațială care nu este cea mai avantajoasă pentru el însuși, ci pentru sistemul întreg. De regulă, una coincide cu cealaltă, pot însă exista și excepții. De pildă ionul de tipul AB_4, care este în sine plan, ar fi trebuit să aibă structură pătratică, însă studiul cristalelor de $K[AuBr_4] \cdot 2\,H_2O$ a arătat că ionul de $[AuBr_4]^-$ este plan, însă doi dintre bromi se găsesc la o distanță de aur (2,48 Å), alta decât a celorlalți doi (2,65 Å), adică sub influența compoziției generale a cristalului, structura ionului este substanțial transformată. In legătură cu aceasta trebue notat că la moleculele neutre AB_4 nu s'a observat până acum o structură pătratică.

Din punctul de vedere al teoriei orientării valențelor, prezența structurii tetraedrice regulate este posibilă numai la hibridizarea atomilor cu legături σ ce participă la formare — după tipurile sp^3 sau d^3s, iar apariția structurii pătratice, după tipurile dsp^2 sau d^2p^2 (Kimboll, 1940). Luând ca bază structura pătratică, un asemenea mod de a trata chestiunea ne dă de obicei rezultate bune. Totuși cazurile mai sus arătate ale $SeCl_4$ și VCl_4 pot fi trecute în această schemă numai cu o anumită rezervă. Insuficiența ei din punct

de vedere principial se vădește prin aceea că ea se bazează numai pe particularitățile ***însăși ale atomului central*** și nu pe sfera interioară, în întregul ei.

4. Pentru cifrele de coordinație mai mari — 5 și 6 — sunt caracteristice numai configurațiile de bipiramidă triunghiulară și de octaedru, având atomul care formează complexul în centru. După teoria orientării valențelor, prima configurație poate apare numai la hibridizări după tipul dsp^3 sau d^3sp, cea de a doua la hibridizări după tipul d^2sp^3. Se cunoaște totuși un șir de cazuri când această teorie (formulată fără rezerve), nu concordă cu experiența. Ca exemple pot servi structura octaedrică a WCl_6 și aceea de bipiramidă triunghiulară a $MoCl_5$, precum și structura analoagă a pentahalogenurilor de Nb și Ta. In toate cazurile expuse (și în general pentru cifrele de coordinație date), structura spațială a moleculei este determinată, precum se vede, nu de simetria configurațiilor electronice, ci de acea *nucleară*.

5. Rezumând cele expuse mai sus se poate constata că structura spațială, în general vorbind, depinde probabil de următorii factori fundamentali:

a) simetria electronică proprie a atomului central (ceea ce corespunde principiilor teoriei orientării valențelor);

b) relațiile volumetrice din sfera interioară (în spiritul ideilor lui Goldschmidt);

c) caracterele reacției dintre compușii de adiție cu atomul central și între acești compuși;

d) caracterul general al compoziției întregului sistem în care apare configurația dată (când nu este vorba de molecula individuală împerechiată).

In esență trebue să aibă loc *întotdeauna* o influență comună a factorilor enumerați. Până în prezent nu s'a putut stabili care dintre ei joacă un rol fundamental în determinarea configurației. De aici se poate deduce că în principiu sunt admisibile diferite teorii referitoare la problemele de structură. Veracitatea unora sau altora dintre ele urmează să fie controlată prin date experimentale.

Pentru determinarea cifrei de coordinație a atomului central la unul sau altul din compuși, trebue să cunoaștem în primul rând rezultatele analizei lui chimice. Știind de exemplu, că în procesul de reacție dintre sulf și fluor, la un atom de S revin 6 atomi de F legați la fel din punct de vedere chimic, notăm compusul prin formula SF_6 și spunem că cifra de coordinație a sulfului este egală cu șase. In același fel, analizând sarea de sodiu a acidului silico-fluorhidric și găsind că la un atom de Si revin 2 atomi de Na și 6 atomi de F, noi dăm compusului potrivit considerațiilor generale referitoare la structura complecșilor, formula $Na_2(SiF_6)$, cu cifra de coordinație 6 pentru siliciu. Aceste cifre de coordinație și altele asemănătoare ce se stabilesc plecând numai dela rezultatele analizei chimice, se pot numi *analitice*.

Din cele văzute (I, § 6) se știe totuși că rezultatele în sine ale analizei chimice nu sunt încă suficiente pentru stabilirea formulelor juste ale substanțelor și prin urmare nici pentru cifrele de coordinație ce intră în compoziția atomilor lor centrali. In cazul compușilor simpli, cunoștințele suplimentare ni le dă determinarea greutății moleculare. De exemplu densitatea vaporilor tuturor fluorurilor indicate în tabelele de mai sus demonstrează că formulele simple ale acestora sunt totdeodată și cele reale. Ca atare cifrele de coordinație ale atomilor lor centrali (la compușii studiați) coincid de asemenea cu realitatea.

In cazul compușilor complecși, determinarea greutății moleculare nu e totdeauna posibilă. Pe de altă parte și rezultatele ei datorită prezenței a cel puțin *trei* elemente diferite în molecula lor, nu dau încă indicații bine determinate cu privire la structura moleculei și deci și la valoarea cifrei de coordinație juste a atomului central. Dimpotrivă, de regulă, această structură poate fi stabilită cu ajutorul analizei röntgenografice a cristalelor. Din fig. 417 și 418 se vede că

rezultatele acestei analize confirmă pe deplin realitatea cifrelor de coordinație 4 și 6 la derivații complecși ai platinei bi-și tetravalente. Intr'un fel asemănător s'a dovedit coincidența dintre cifrele de coordinație reale și cele analitice pentru mulți compuși complecși.

6. Totuși această coincidență nu survine întotdeauna. De exemplu, studiul detailat al cristalelor cu compoziția $(NH_4)_3[ZnCl_5]$ cu ajutorul razelor Röntgen, a arătat că acest compus trebue privit în realitate ca $(NH_4)_2[ZnCl_4]\cdot NH_4Cl$. In același fel, complexul cu compoziția $(NH_4)_3[SiF_7]$ este în realitate un compus dublu de tipul $(NH_4)_2[SiF_6]\cdot NH_4F$. Deosebit de interesant este cazul complexului cu formula foarte simplă $Cs[AuCl_3]$: s'a demonstrat că rețeaua lui cristalină este compusă din ioni de Cs^+, ioni liniari de $(AuCl_2)^-$ și ioni pătratici $[AuCl_4]^-$, deci compoziția compusului trebue formulată ca $Cs[AuCl_2]\cdot Cs[AuCl_4]$ având concomitent aur mono- și trivalent.

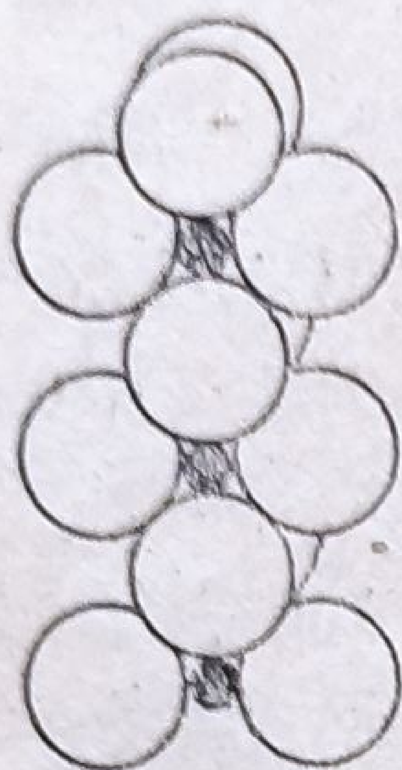




Fig. 420. Schema înglobării ionilor de $[HCl_4)^{2-}$.

7. La cercetarea rezultatelor analizei Röntgen a cristalelor trebue să ținem seama întotdeauna de faptul că există posibilitatea ca în starea lor *individuală*, particulele din structură să se transforme sub acțiunea câmpurilor de forță a particulelor vecine, care acțiune este condiționată de compoziția generală a rețelei cristaline (tendința către un minim energetic). De pildă, s'a stabilit pentru cristalele sării complexe cu compoziția $K_2[CuCl_4]\cdot 2\,H_2O$ că ele reprezintă în realitate o înglobare compactă formată din agregați plani de $[CuCl_2(H_2O)_2]$ ioni de clor și potasiu. Alt exemplu: în ionul individual $[HgCl_4]^{2-}$ cifra de coordinație a mercurului este egală cu 4, în timp ce în cristalele de $K_2[HgCl_4]\cdot H_2O$ s'a stabilit că ionii de acest fel sunt cuplați în lanțuri nesfârșite (fig. 420), având cifra de coordinație egală cu șase.

Insăși *posibilitatea* de apariție a complexului cu o cifră oarecare de coordinație depinde în principiu de trei termeni: volumele atomului central și ale compușilor de adiție, sarcinile lor și acțiunile de polarizare dintre ei.

Rolul termenului *volum* devine clar, dacă luăm în considerație faptul că o atracție oarecare a atomului central față de ionii de semn contrar are loc numai în stratul cel mai apropiat de acesta; cu cât este mai mic volumul însuși al atomului central și mai mare volumul compusului de adiție, cu atât mai mic este numărul lui de înlocuire ce se poate așeza în acest prim strat. De aici rezultă că pentru fiecare atom central dat, la o creștere succesivă a razei compușilor de adiție, va veni un moment când cifra de coordinație inițială va deveni neveridică și atunci se va efectua trecerea către o cifră de coordinație mai mică. De exemplu, la Al^{3+} săruri halogene duble de tipul $M_3[AlHal_6]$ se cunosc numai la F^- și Cl^-, în timp ce pentru Br^- și J^- care au un volum mai mare corespunde un alt tip, $M[AlHal_4]$. La aceleași rezultate ne duce și o micșorare succesivă a razei atomului central, compușii de adiție rămânând neschimbați; dacă, de pildă, pentru fluorurile complexe de aluminiu este caracteristic tipul $M_3(AlF_6)$, atunci pentru B^{3+}, care are o rază mult mai mică, se trece la tipul $M[BF_4]$.

Astfel raportul volumetric determină o oarecare limită *superioară* pentru cifrele de coordinație posibile. Pe de altă parte, acest raport se resimte și în forțele de atracție dintre atomul central și compușii de adiție, deoarece pe măsura creșterii razelor, aceste forțe descresc repede. De aceea creșterea razei atomului central influențează cifra de coordinație concomitent în două

sensuri : contribue la creşterea ei datorită *capacităţii de coordinaţie* şi favorizează scăderea ei în urma diminuării *câmpului de forţe*.

In funcţie de acele influenţe ce au valoare preponderentă se constată că cifra de coordinaţie reală creşte odată cu creşterea razei atomului central, sau scade mergând până acolo când ionul central îşi va pierde capacitatea lui de a forma compuşi complecşi (cu compuşii de adiţie daţi). Aceasta are loc de pildă în şirul B^{3+} — Al^{3+} — Sc^{3+} — Y^{3+} — La^{3+} unde pentru bor se cunosc fluorurile complexe de tipul $N[BF_4]$, pentru aluminiu şi scandiu cele de tipul $M_3[EF_6]$, în timp ce pentru Y^{3+} şi La^{3+}, care au un volum şi mai mare, în urma slăbirii câmpului de forţe fluorurile complexe nu mai sunt caracteristice.

Creşterea cifrei de coordinaţie la o stabilitate a atomului central este însoţită de o creştere mai mare sau mai mică a distanţei dintre aceasta şi compuşii de adiţie corespunzători. De exemplu, distanţa dintre Sn-J se schimbă dela 2,65 Å în SnJ_4 până la 2,85 Å în ionul $(SnJ_6)^{2-}$.

8. Datele de care dispunem actualmente în legătură cu analiza de raze Röntgen a cristalelor, îngădue calcularea razelor efective ale unora dintre ionii complecşi. De exemplu, pentru $[SiF_6]^{2-}$ valoarea este egală cu 3,05 Å. Deoarece această rază trebue să reprezinte suma dintre raza atomului central şi diametrul (adică raza dublă) compuşilor de adiţie, cu o când una dintre aceste mărimi se poate calcula cealaltă. Plecând de pildă dela raza Si^{4+} (0,39 Å), obţinem pentru diametrul fluorului asociat F^- 2,66 Å sau pentru raza lui 1,33 Å, ceea ce coincide pe deplin cu mărimea obişnuită a ultimului.

Rezultate cu totul diferite ne dă un calcul analog pentru ionul de $[BF_4]^-$, care este caracterizat printr'o rază efectivă de 2,28 Å. Plecând dela raza de B^{3+}(0,20 Å), găsim că diametrul fluorului complexului F^- este egal cu 2,08 Å, iar raza lui 1,04 Å. La formarea ionului de $[BF_4]^-$ se petrece, prin urmare, o comprimare puternică. In urma acestei comprimări determinate de faptul deformării unilaterale a compuşilor de adiţie a atomului central, raportul volumetric critic pentru o structură oarecare devine altul (vezi XII, § 2, 26) pentru sfera interioară a complecşilor decât acela dela reţelele cristaline obişnuite, cu deformarea lor multilaterală. De aceea, plecând dela razele efective, calculele obişnuite ce s'au făcut pentru determinarea cifrelor de coordinaţie maxime posibile pentru atomii centrali şi compuşii de adiţie nu sunt întotdeauna confirmate de experienţă. In special aceasta se vede chiar la ionul $[BF_4]^-$, deoarece în raport cu R_K/R_A egal cu $0,20/1,33 = 0,15$, ionul de B^{3+} ar fi trebuit să asocieze maximul trei ioni de F^-.

Dacă la $[SiF_6]^{2-}$ se observă o aditivitate a razelor efective, iar la $[BF_4]^-$ prezenţa unei comprimări puternice, în schimb la tipurile complexe $K_2[E(CN)_4]$ se poate urmări trecerea dela un caz la altul.

E	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
Distanţa între centrale E—Cn (Å)	2,71	2,78	2,77
Raza atomului centrel (Å)	0,83	1,03	1,12
Raza efectivă CN−(Å)	1,88	1,75	1,65

Deoarece pentru reţelele cianurilor alcaline, raza efectivă a CN^- este evaluată cu 1,92 Å, rezultă că în toţi cei trei compuşi studiaţi are loc o oarecare comprimare care se măreşte vizibil la trecerea dela Zn la Hg. Paralel, pe aceeaşi linie, creşte repede stabilitatea cianurilor complexe.

9. Din materialul cercetat până acum rezultă că sfera interioară îşi poate păstra o stabilitate suficientă pentru existenţa ei, fără să aibă loc un contact strâns între atomul central şi compuşii de adiţie. Acest lucru este, după cum se vede, esenţial la formarea diferiţilor *heteropoliacizi* şi a sărurilor lor.

După cum am văzut mai înainte (IX, § 5, 31) heteropoliacizii sunt consideraţi ca derivaţi complecşi ai diferiţilor acizi oxigenaţi, la care ionii O^{2-} sunt integral sau parţial înlocuiţi prin resturile altor acizi. Compuşi analogi se cunosc de asemenea pentru un şir de oxizi amfoteri şi chiar pentru hidroxizii bazici. In calitate de atomi centrali pot figura

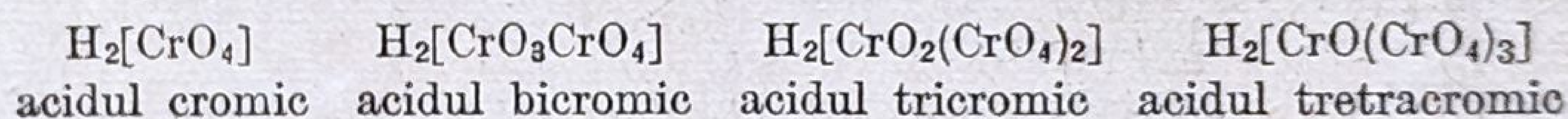
în sensul acesta foarte multe elemente. Ionii ce înlocuesc ionul de O^{2-} prin compuşi de adiţie sunt în special ionii de $Mo_2O_7^{2-}$, $W_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-}, mai rar ionii de VO_3^-, $V_2O_6^{2-}$, $(2\,VO_3^-)$, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-} şi TeO_4^{2-}. In aceste cazuri, când atomul central şi atomul central al compusului de adiţie sunt la fel, se obţin aşa numiţii *isopoliacizi* (VIII, § 5, 14).

Prin compoziţia lor, heteropoliacizii conţin maximum 6 particule de compuşi de adiţie la un atom central. De aceea, de exemplu, P, Si şi B sunt derivaţi din forme de hidroxizi necunoscuţi în stare liberă ca: $H_7[PO_6]$, $H_8[SiO_6]$, $H_9[BO_6]$. In cazul extrem, când sunt înlocuiţi toţi şase oxigenii, de exemplu prin $W_2O_7^{2-}$, se obţin următoarele formule: $H_7[P(W_2O_7)_6]$, $H_8[Si(W_2O_7)_6]$, $H_9[B(W_2O_7)_6]$. Pentru fiecare din aceşti acizi se cunosc atât sărurile acide cât şi cele neutre. Ca exemplu de săruri neutre poate să servească silicowolframatul de potasiu, $K_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 14\,H_2O$, cristalizând perfect şi fiind uşor solubil în apă. Acizii liberi cristalizează isomorf unul cu altul, formând două feluri de cristale hidratate — cu 28 şi 22 H_2O. Prin încălzire, apa de cristalizare se îndepărtează, fără să se altereze structura complexului. Afară de P, Si şi B, derivaţii heteropoliacizilor cu $Mo_2O_7^{2-}$ sau $W_2O_7^{2-}$ în calitate de compuşi de adiţie, se mai cunosc pentru As, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce, Th şi alte câteva elemente.

Formarea heteroacizilor cu radicali de MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-} în sfera interioară este caracteristică în special pentru H_5JO_6 şi H_6TeO_6, precum şi pentru hidroxizii amfoteri şi bazici ai unui şir de elemente (Cr, Al, Fe, Co, Cu etc.). Heteropoliacizii extremi, de tipul celor studiaţi, corespund formulelor $H_5[J(WO_4)_6]$, $H_6[Te(MoO_4)_6]$, $H_9[Fe(WO_4)_6]$, $H_{10}[Cu(MoO_4)_6]$ etc. Pentru majoritatea lor se cunosc numai săruri acide. Ca exemplu de săruri neutre pot servi: $Na_5[J(WO_4)_6] \cdot 8\,H_2O$ şi $Na_5[J(MoO_4)_6] \cdot 13\,H_2O$.

Datorită faptului că oxigenii nu se pot înlocui complet şi că în moleculă intră concomitent diferite resturi acide, numărul heteropoliacizilor cunoscuţi şi al derivaţilor lor este foarte mare. De pildă, hidratului $H_7[PO_6]$ îi pot corespunde tipurile $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, $H_7[PO(Mo_2O_7)_5]$, $H_7[PO_2(Mo_2O_7)_4]$ etc., $H_7[P(V_2O_6)_6]$, $H_7[P(Mo_2O_7)_3(V_2O_6)_3]$ etc. La fel în ceea ce priveşte şi heteropoliacizii cu ionii EO_4^{2-} ca produşi de adiţie. De natura ultimilor depinde îndeosebi coloarea compuşilor studiaţi. Astfel ionul de $Mo_2O_7^{2-}$ le dă o coloraţie galbenă sau portocalie, ionul de $W_2O_7^{2-}$ determină adesea apariţia unor nuanţe de galben, ionul de VO_3^- colorează de obiceiu în galben, ionul de $V_2O_6^{2-}$ în roşu-violet, ionul de CrO_4^{2-} în roşu-portocaliu. Heteropoliacizii cu restul de ioni de EO_4^{2-}, ce servesc drept corpuri de adiţie, sunt în cea mai mare parte incolori.

In afara derivaţilor de forma hidraţilor cu cifra de coordinaţie 6, se cunosc un şir de compuşi de tipul celor studiaţi, provenind din hidraţi mai săraci în apă. Din aceştia fac parte, de exemplu, sărurile heteropoliacizilor $H[PO_2(VO_3)_2]$, $H_2[PO_3VO_3]$, $H_3[AsO_3SO_4]$, $H_3[As(CrO_4)_4]$ etc., precum şi mulţi isopoliacizi cunoscuţi în cea mai mare parte sub formă de săruri, ca de pildă cele din şirul cromului:

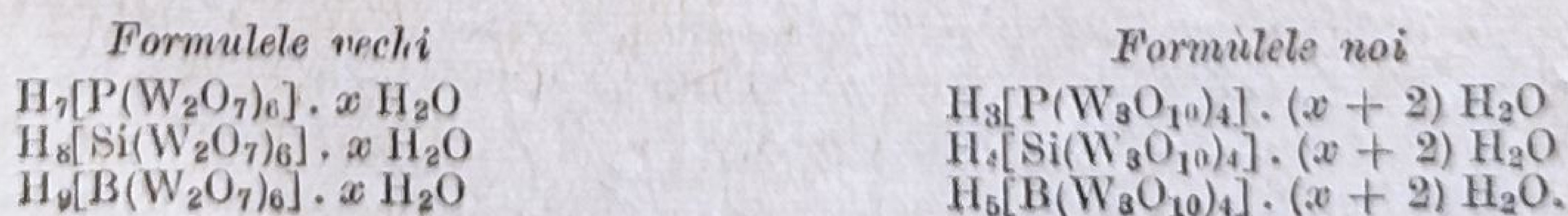


$H_2[CrO_4]$	$H_2[CrO_3CrO_4]$	$H_2[CrO_2(CrO_4)_2]$	$H_2[CrO(CrO_4)_3]$
acidul cromic	acidul bicromic	acidul tricromic	acidul tretracromic

Pe măsură ce se complică compoziţia isopoliacizilor, tăria lor creşte de obicei. In special acidul bicromic e mult mai puternic decât cel cromic (vezi VIII, § 5, 15).

Cu toată marea varietate a heteropoliacizilor, majoritatea lor se caracterizează prin anumite însuşiri. Astfel, aproape toţi sunt acizi destul de tari, uşor solubili nu numai în apă, ci şi în eter. Sărurile lor sunt de obicei solubile în apă şi cristalizează foarte bine. Mai greu solubile sunt în genere sărurile de $NH_4^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, precum şi cele ale cationilor organici şi cu complecşi având un volum mare. Toţi heteropoliacizii se caracterizează prin descompunere uşoară într'un exces de baze, în timp ce stabilitatea în raport cu acizii, pentru diferiţi reprezentanţi ai heteropoliacizilor, poate fi foarte variată.

10. Felul în care a fost tratată mai sus structura heteroacizilor a fost schiţat pentru prima oară de Miolati (1908) şi se baza pe generalizarea rezultatelor cercetărilor făcute de acesta, prin metode analitice şi fizico-chimice. In decursul unui sfert de veac justeţea acestei concepţii n'a fost desminţită. Totuşi datele obţinute ulterior prin determinări directe ale structurii, ne duc la deducţii esenţial diferite, după cum se vede din comparaţia de mai jos:



Formulele vechi	*Formulele noi*
$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot x\,H_2O$	$H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot (x + 2)\,H_2O$
$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot x\,H_2O$	$H_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot (x + 2)\,H_2O$
$H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot x\,H_2O$	$H_5[B(W_3O_{10})_4] \cdot (x + 2)\,H_2O$.

Formulele noi se deosebesc de cele vechi prin caracteristicele lor principale — cifra de coordinație a atomului central (4 și nu 6), natura compușilor de adiție ($W_3O_{10}^{2-}$, și nu $W_2O_7^{2-}$) și bazicitatea acizilor ce se formează. Această bazicitate se găsește într'o vădită contradicție cu existența unor săruri ca silicowolframatul de potasiu, menționat mai sus.

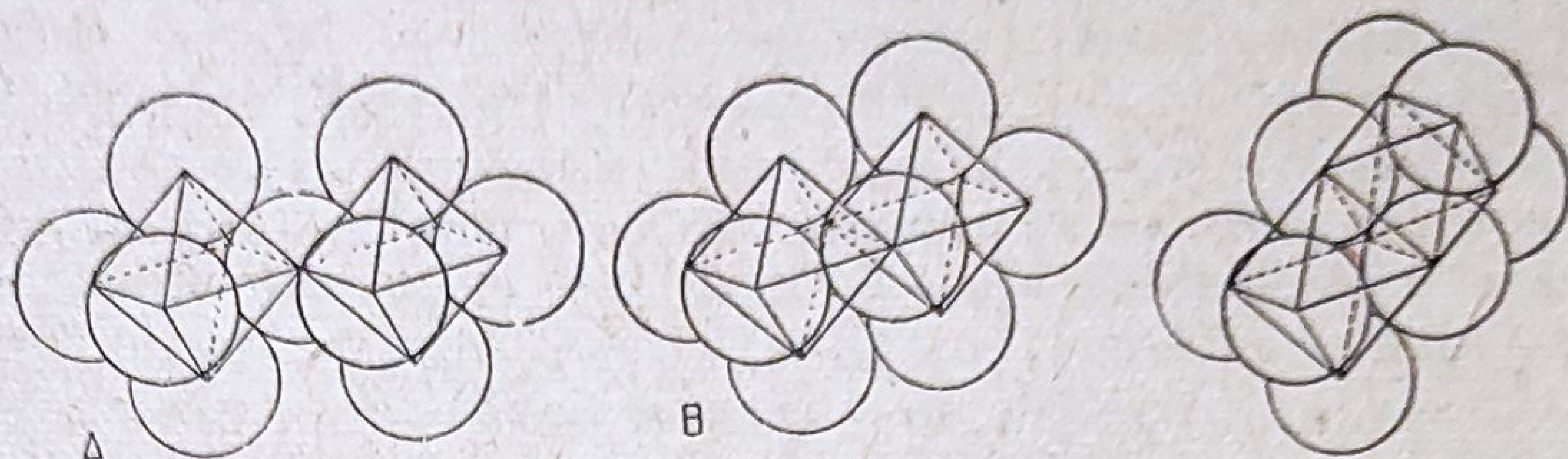


Fig. 421. — Schemele structurilor de compuși complecși cu mai multe nuclee.

Totuși, după cât se pare, analiza critică a materialului experimental existent, duce la înlăturarea acestei contradicții (Necrasov, 1941).

Actualmente există doar un număr redus de structuri determinate pentru heteropolicompuși și de aceea reconstituirea lor sistematică pe baze noi ar fi prematură. Totuși pare să fie foarte verosimil ca o astfel de nouă prezentare să fie în esență mai rațională decât acea veche.

11. Din punct de vedere al sistematizării generale a compușilor complecși, aproape de hetero — și isopoliacizi se găsesc așa numiții complecși cu mai multe nuclee, *polinucleari*, a căror particularitate caracteristică este concomitența, într'o singură sferă interioară, a doi sau mai mulți atomi centrali de aceeași valoare. Substanțele în chestiune sunt destul de numeroase, însă ele au fost relativ puțin studiate. Ca exemple de acest fel pot servi următoarele combinații:

A) $[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]X_5$
B) $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4]X_4$
C) $[(NH_3)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]X_3$
D) $[(NH_3)_3Co(OH)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]X_3$.

Fiecare dintre atomii centrali fundamentali Cr și Co dispune de cifra de coordinație caracteristică 6, iar fiecare oxigen al grupului hidroxil, care face legătura este caracterizat prin cifra de coordinație 3 (ca în ionul de oxoniu). Structura spațială a sferelor interioare a primilor trei compuși este bine redată în schemele din fig. 421. Ultimul compus poate fi dedus din schema fig. 421 *B*, prin adăugarea unui nou octaedru. Mulți compuși complexi polinucleari cristalizează foarte bine și se deosebesc printr'o mare stabilitate.

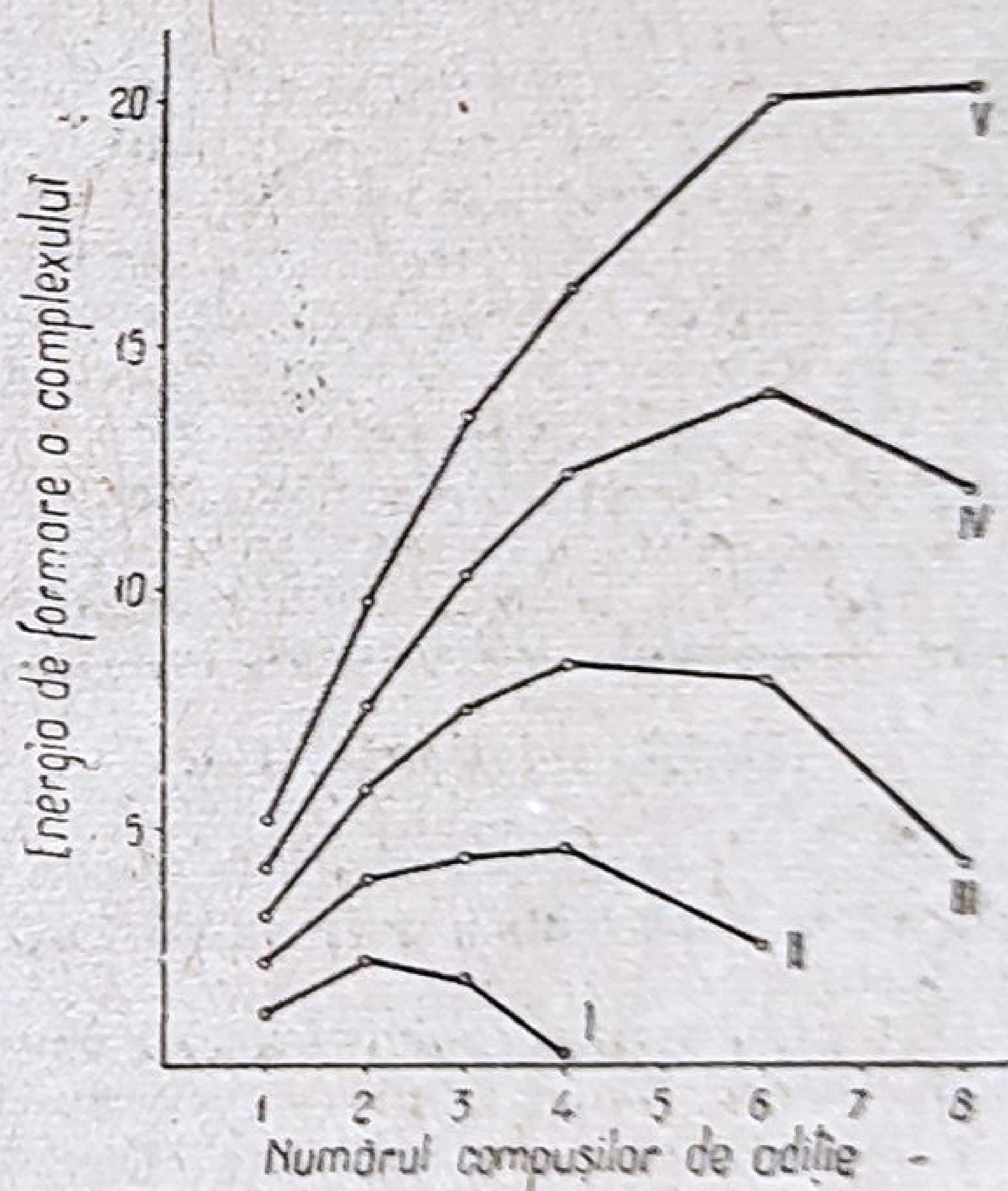


Fig. 422. — Energia formării complecșilor cu compuși de adiție, monovalenți.

Deoarece fiecare ion tinde să atragă un număr cât mai mare de ioni cu sarcini contrarii, structura unui acid complex oarecare ar urma să corespundă cifrei de coordinație maxime posibile ca raport volumetric. In realitate însă această situație nu este adesea confirmată, datorită respingerii reciproce a compușilor de adiție, care respingere este cu atât mai mare cu cât aceștia sunt acumulați mai mult în sfera interioară. După cum a calculat Kossel, pe

baza legilor electrostatice cifra de coordinație corespunzătoare energiei maxime de formare a unui complex depinde de valența atât a atomului central cât și a compușilor de adiție. Din fig. 422 se poate vedea caracterul acestor dependențe pentru compușii de adiție monovalenți, atunci când atomul central are o valență variabilă. De pildă la atomii centrali bivalenți, cele mai stabile trebue să fie cifrele de coordinație 4 și 3, la trivalenți 4 și 6 etc. Prin creșterea valenței compușilor de adiție, respingerea lor reciprocă depășește atracția spre atomul central. De aceea cifrele de coordinație cele mai stabile, care să corespundă unor valențe determinate ale atomului central, se micșorează în mod corespunzător. După cum se vede din fig. 423, deși Kossel în scopul simplificării considera egale între ele razele ionului central și ale compușilor de adiție, nu ținea însă seama deloc de celelalte însușiri ale lor (structura păturilor electronice, capacitatea de polarizare, etc); rezultatele calculelor lui concordă cu cifrele de coordinație ale atomilor centrali determinate pe cale experimentală. Deducția generală ce se poate trage din cele de mai de sus constă în aceea că mărirea sarcinii atomului central favorizează creșterea cifrei de coordinație și micșorarea sarcinii compușilor de adiție.

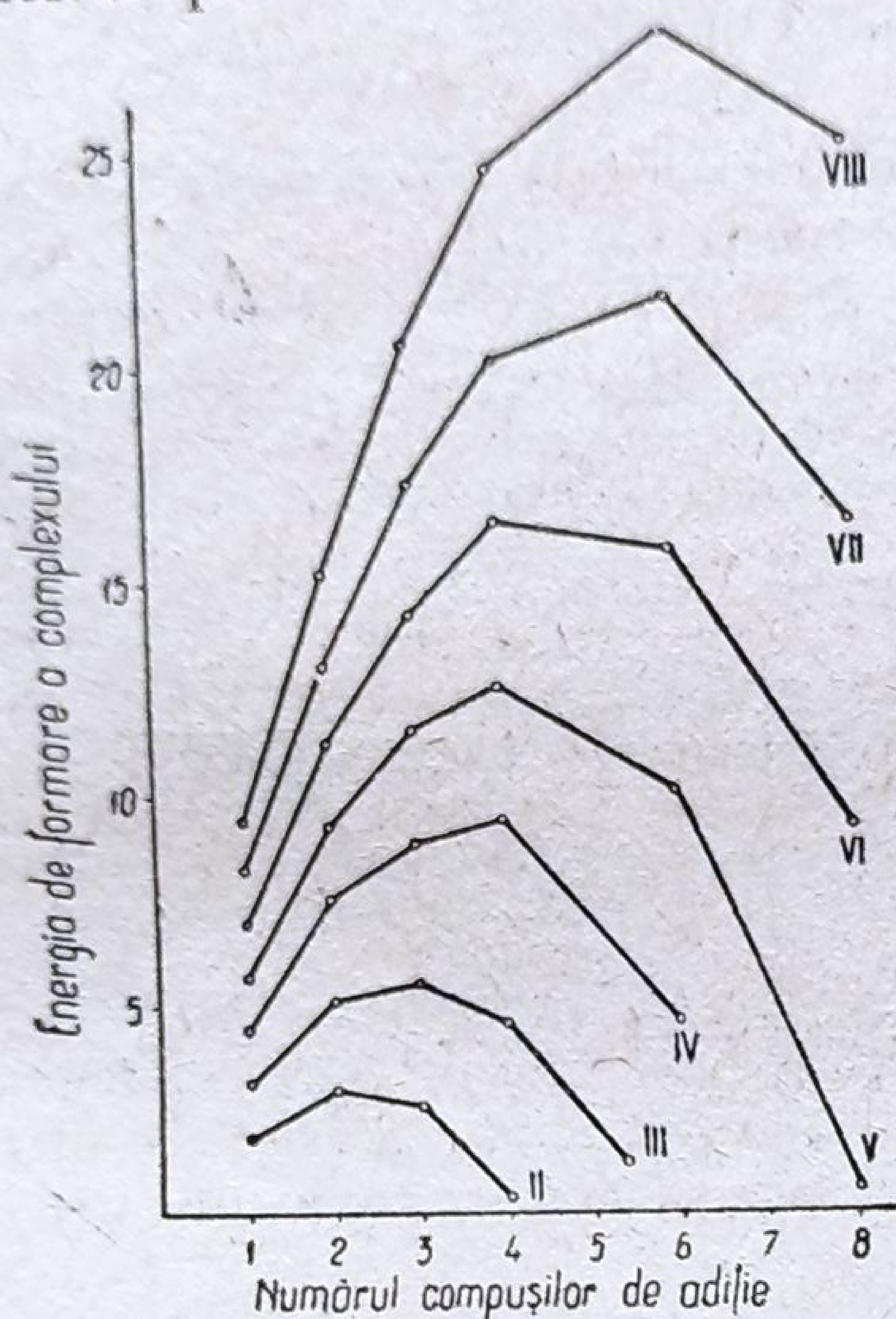


Fig. 423. — Energiile de formare a complecșilor cu compușii de adiție bivalenți.

12. Din punctul de vedere al posibilității de a mări cifra de coordinație, este foarte importantă prezența *dipolului constant* în compușii de adiție. Deoarece dipolul mărește brusc atracția compușilor de adiție către atomii centrali și influențează foarte puțin respingerea lor reciprocă, în asemenea cazuri se crează condiții foarte favorabile pentru formarea (dacă acesteia nu i se împotrivesc raporturile volumetrice) complecșilor cu cifra de coordinație mare. In special existența unor asemenea compuși, ca de pildă $K_4[Mo(CN)_8]$, $K_4[W(CN)_8]$ și $K_9[Bi(SCN)_{12}]$, se vede că este în legătură cu prezența în ioni a dipolilor constanți de $CN-$ și $SCN-$.

13. Din cele studiate mai sus rezultă că atomii centrali tipici trebue să fie ionii cu sarcini multe și cu un volum comparativ mic. Deoarece anionii elementari sunt caracterizați prin sarcini mici și volume destul de mari, rolul atomului central, în ceea ce-i privește nu este caracteristic. Cu toate acestea reprezentanți ai unor asemenea complecși sunt totuși cunoscuți, chiar în afară de compușii amoniului și de compușii oxonici.

Cei mai interesanți dintre ei sunt derivații unui șir de anioni cu ionii de $Ag+$ în calitate de compuși de adiție și care se formează prin disolvarea unor săruri de argint într'o soluție concentrată de $AgNO_3$ (sau $AgClO_4$). Pornind de pildă dela AgJ se poate obține un compus dublu cu compoziția $AgJ \cdot 2\,AgNO_3$, al cărei studiu apropiat îngădue să-i atribuim structura următoare: $[JAg_3](NO_3)_2$ cu un ion de $J-$ drept atom central. Se cunosc de asemenea complecși analogi și pentru ioni de $CN-$ și $SCN-$ în timp ce pentru brom și clor cifra de coordinație se micșorează, iar produșii formați corespund tipului $(HalAg_2)NO_3$. După cum s'a arătat mai înainte (XIII, § 2, 20), majoritatea acestor compuși este caracterizată prin temperaturi de fuziune bine determinate. La formarea lor, rolul de bază nu-l joacă, după cât se pare, atracția electrostatică simplă, ci polarizarea reciprocă dintre atomul central și compușii de adiție.

Rolul *polarizării* la formarea complecşilor este foarte mare, deoarece acţiunea de polarizare dintre atomii centrali şi compuşii de adiţie înlesneşte fixarea ultimilor direct în sfera interioară şi prin crearea unor condiţii satisfăcătoare pentru apariţia legăturii de covalenţă. In special atunci când compusul de adiţie este un anion al unui acid slab oarecare, sub influenţa polarizării lui de către atomul central, ionul de hidrogen iese în sfera exterioară şi devine uşor disociabil. De aceea, de pildă, din HF comparativ slab se obţine prin reacţie cu BF_3 un acid complex puternic $H[BF_4]$. La fel, din HCN, care este foarte slab, în reacţia cu AgCN se obţine un acid complex puternic $H[Ag(CN)_2]$, ale cărui săruri cu metalele alcaline arată o reacţie neutră asupra turnesolului. Deoarece o asemenea creştere a puterii acizilor, ca rezultat al formării complexului, este un caz general, toţi acizii complecşi (chiar cei polibazici, ca de exemplu $H_2(SiF_6)$ sau $H_3[Fe(CN)_6]$) sunt mai mult sau mai puţin tari.

Pe de altă parte, mărirea cifrei de coordinaţie a atomului central, ce are loc la formarea complexului, slăbeşte deformarea pe care acesta o produce asupra compuşilor de adiţie. In legătură cu aceasta, formarea complexului duce la *creşterea stabilităţii termice* a compuşilor. De exemplu, tensiunea vaporilor de $(SO_3 + SO_2 + O_2)$ asupra $BeSO_4$ la 800⁰ atinge 950 mm, în timp ce asupra $K_2[Be(SO_4)_2]$, unde câmpul de forţă al fiecărui Be^{2+} este repartizat între doi compuşi de adiţie, ea reprezintă în aceleaşi condiţii numai 22 mm. La fel, tensiunea clorului trece asupra $AuCl_3$ (în urma descompunerii, după reacţia $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$) scade brusc, când cifra de coordinaţie a Au^{3+} descreşte până la 7, precum se vede în comparaţia temperaturilor la care presiunea clorului atinge o atmosferă:

$AuCl_3$	$Ag(AuCl_4)$	$K(AuCl_4)$	$Cs(AuCl_4)$
254°	294°	415°	486°

Aceleaşi date ne arată demonstrativ influenţa naturii cationului ce se găseşte în sfera exterioară, asupra stabilităţii termice a acidului complex; cu cât este mai mare acţiunea polarizantă a cationului, cu atât această stabilitate este mai puternică.

Din cele expuse rezultă că din punctul de vedere al stabilităţii compuşilor, *creşterea cifrei de coordinaţie legată de formarea complecşilor influenţează analog cu scăderea temperaturii*. Datorită acestui fapt se pot adesea separa, sub formă de complecşi, substanţe care prin ele însăşi sunt foarte nestabile în condiţiile obişnuite sau cu totul incapabile de a exista de sine stătătoare. De exemplu, $PbCl_4$ se descompune treptat chiar la temperatura camerei, iar sărurile $H_2[PbCl_6]$ şi cationii ce polarizează slab, rezistă fără să se descompună la o încălzire până la 200⁰. Tot aşa sunt destul de stabile în raport cu încălzirea unele săruri ale $H_2[PbBr_6]$ şi $H_2(PbJ_6)$, în timp ce $PbBr_4$ şi PbJ_4, ce se află la baza lor, nu pot fi separate din pricina extremei lor nestabilităţi.

14. Dacă mărirea cifrei de coordinaţie determină scăderea temperaturii, acest fapt trebue (ca şi la reţelele cristaline) să ducă într'o oarecare măsură la scăderea cifrei de coordinaţie a complexului legat de descompunerea lui totală sau parţială. Se pare că o asemenea scădere va avea loc cu atât mai uşor (adică la o temperatură cu atât mai joasă), cu cât vor fi mai prielnice unele condiţii existente în însăşi structura complexului.

Micşorarea stabilităţii ce se observă la majoritatea atomilor centrali ai acizilor complecşi, este desigur determinată, pe linia ionilor monovalenţi ai F—Cl—Br—J, de o

creștere rapidă a deformării compușilor de adiție din această linie, ceea ce după cele expuse (XIII, § 3) înlesnește apariția deformărilor unilaterale și schimbarea structurii, care este în legătură cu scăderea cifrei de coordinație. Această micșorare a stabilității se manifestă deosebit de brusc asupra ionului de H^+ în calitate de atom central, ion care este un polarizant puternic și infinit de mic ca mărime (din care cauză e foarte apt pentru o deformare unilaterală). Intr'adevăr, dintre acizii complecși ai hidrogenului se cunosc numai derivații unui număr redus de compuși de adiție, greu deformabili, în special cu ionii de F^- și NO_3^-.

Fluorurile duble de tipul de $MF \cdot HF$ ce cristalizează bine, s'au obținut pentru toate metalele alcaline. După cum a presupus Werner și de altfel s'a dovedit grație rezultatelor analizei röntgenografice a cristalelor (fig. 424), ele sunt acizi complecși ai hidrogenului și prin structura lor ele corespund formulei $M[HF_2]$. Tipului analog cu $M[H(NO_3)_2]$ îi corespund, după cât se vede, nitrații dubli $MNO_3 \cdot HNO_3$, cunoscuți totuși numai pentru rubidiu, cesiu și unii cationi complecși. Formarea ionului de $[HF_2]^-$ are loc printr'o contractare, deoarece raza efectivă a F^- în acest complex se calculează ca fiind egală numai cu 1,13 Å (față de mărimea obișnuită 1,33 Å).

15. După Pauling, o parte însemnată dintre compușii complecși trebue considerați ca niște covalenți obișnuiți. O asemenea concentrație, decurgând din teoria legăturilor „dătător și acceptor", își găsește o susținere indirectă în rezultatele cercetărilor magnetice al compușilor complecși (IX, § 2, 2). Astfel, în prezența legăturilor pur ionice, complexul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ar fi trebuit să aibă același moment magnetic ca și la ionul de $Fe^{\cdot\cdot}$ (vezi fig. 404); totuși momentul lui este egal cu zero, ceea ce corespunde calculelor ce rezultă din prezența exclusivă a legăturilor covalente. Aceeași situație este caracteristică și pentru un șir de alți compuși complecși care conțin în atomii centrali un element din grupa a VIII-a și, în compusul de adiție, particule mai mult sau mai puțin ușor deformabile (CN^- Cl^- NO_2^- NH_3). Totuși când compușii de adiție sunt mai greu deformabili, complecșilor cu aceeași atomi centrali și cifre de coordinație, le corespund momente magnetice însemnate. Astfel momentul $[FeF_6]^{3-}$ coincide cu valoarea lui pentru $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

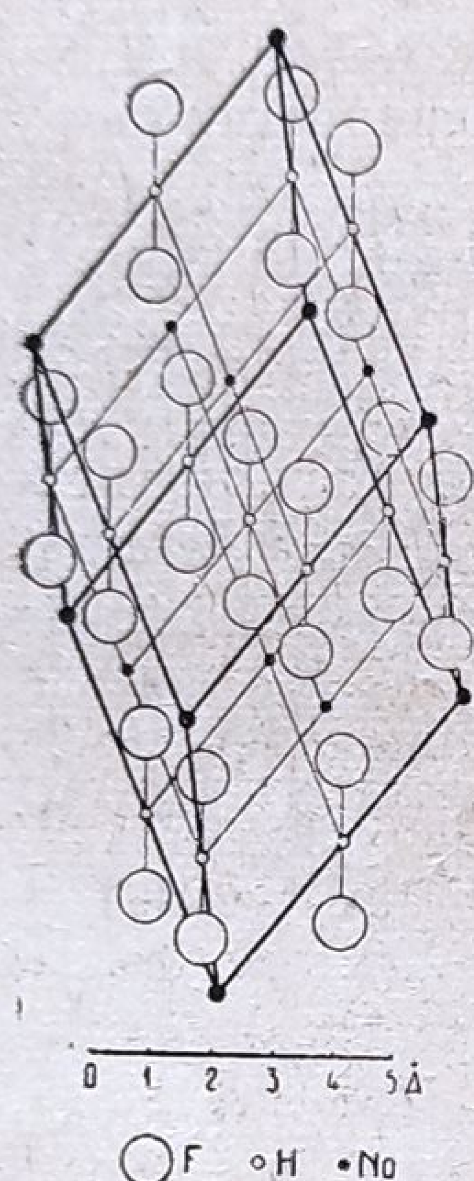
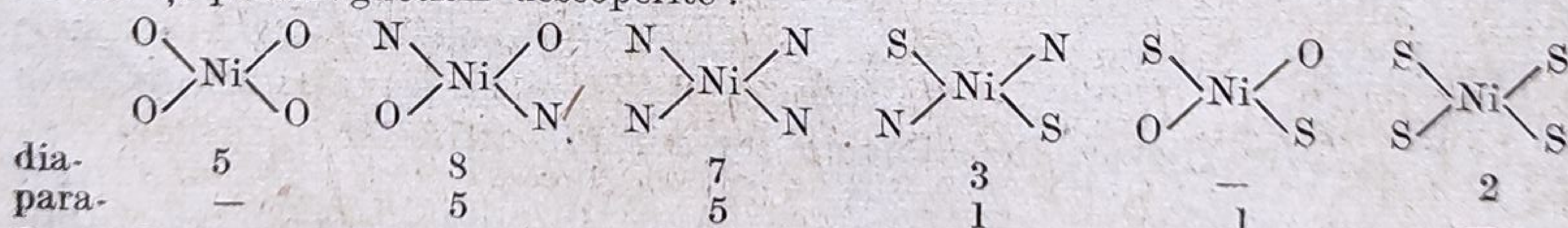


Fig. 424. Structura cristalină a $NaHF_2$

16. Folosirea criteriului magnetic în stabilirea caracterului legăturii complexe, se bazează pe ipoteza că acțiunea câmpurilor de forță ale compușilor de adiție reduce întotdeauna la zero momentul *orbital* rezultant, al atomului central, iar acțiunea în sine poate influența asupra spinului produs (Stoner, 1929). Ultimul se anulează numai pe măsură ce electronii impari ai atomului central iau parte la formarea legăturilor de covalență cu compușii de adiție. Posibilitatea de a fi anulat pe altă cale — *prin împerecherea electronilor a însuși atomului central, sub acțiunea câmpurilor de forță ale compușilor de adiție* — este astfel exclusă.

Toleranța studiată a fost scoasă în evidență spre a explica materialul experimental existent (vezi § 1, 26): teoretic însă ea a rămas fără temei. Cercetările din ultimii ani arată că un criteriu magnetic al caracterului legăturii complexe nu poate fi socotit indiscutabil, nici universal valabil. Astfel, în studiul sistematic al însușirilor magnetice ale unui șir de complecși din același fel ai nichelului, s'a stabilit prezența legăturilor atât dia — cât și parametrice. Mai jos se arată caracterul coordinației complecșilor cercetați, dându-se numărul cazurilor de dia- și paramagnetism descoperite:



	O,O–Ni–O,O	N,O–Ni–O,N	N,N–Ni–N,N	S,N–Ni–N,S	S,O–Ni–O,S	S,S–Ni–S,S
dia-	5	8	7	3	—	2
para-	—	5	5	1	1	—

In acelaș fel, dintre complecșii $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ și $[Co(NH_3)_5NO](NO_3)_2$ care diferă numai prin sfera exterioară, primul este paramagnetic, iar al doilea diamagnetic.

Pe același plan cu ionii cu sarcini opuse, atomul central poate atrage și *molecule polare*, ca NH_3, H_2O, etc. Prin faptul caracterului neutru al compușilor

de adiție, ionii complecși ce se formează în acest caz păstrează aceeași sarcină pe care a avut-o inițial atomul central. Intrucât acesta din urmă este de obicei un cation, pentru complecșii cu compuși de adiție polari este caracteristică prezența, de preferință, a *cationilor* complecși.

Adiția moleculelor neutre la cationul elementar mărește brusc volumul acestuia. De exemplu, la o rază a Ni^{2+} egală cu 0,78 Å raza cationului complex $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ este egală cu 2,58 Å. Din cauza unei asemenea măriri a volumului, acțiunea polarizantă a cationului slăbește extrem de mult și disocierea electrolitică pornind dela hidroxidul lui (după tipul bazic) e mult ușurată. De aceea toate bazele cu cationi complecși sunt mai mult sau mai puțin *tari* (excepția din cazul NH_4OH este determinată de însușirile specifice ale ionului de H^+).

Pe de altă parte slăbirea acțiunii polarizante a cationului se manifestă și asupra stabilității compușilor lui. Dacă, de exemplu, CuJ_2 nu poate exista din cauza deformării prea mari a J^- provocată de ionul de Cu^{2+} în complexul amoniacal $[Cu(NH_3)_4]J_2$ această cauză a nestabilității este definitiv îndepărtată. La fel, sărurile $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sunt incomparabil mai stabile decât sărurile de Co^{3+} etc. In general deci, formarea complecșilor pe socoteala compușilor de adiție neutri sporește mult stabilitatea compușilor. In special, din această cauză, multe săruri ce nu pot fi separate în stare anhidră (de exemplu sulfiții unui șir de metale) sunt relativ stabile sub formă de cristale hidratate.

Deoarece particulele de adiție ale compușilor neutri (NH_3, H_2O, etc.) n'au o sarcină electrică în exces, atracția lor spre atomul central se realizează pe socoteala reacției de polarizare reciprocă, căreia — într'o măsură mai mare sau mai mică — i se datorește apariția legăturilor covalente. Totuși respingerea reciprocă a compușilor neutri de adiție, în comparație cu respingerea ce are loc între ionii cu sarcini de același fel, este foarte mică și, în majoritatea cazurilor, ea se anulează prin atracția lor reciprocă, efectuată pe socoteala acțiunii de dispersiune (III, § 6). Din această cauză, stabilitatea complecșilor cu compuși de adiție neutri este adesea foarte mare. De exemplu din $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, două molecule de amoniac se desprind de abia la 250⁰, iar celelalte două se mențin chiar la temperaturi mai înalte. Pe de altă parte, lipsa respingerii reciproce îngădue acumularea unui număr mult mai mare de compuși de adiție în sfera de atracție a atomului central decât ar fi putut avea loc la acizii complecși. Ca o consecință a cestui fapt apare posibilitatea formării unor compuși de adiție, ca de exemplu $AlJ_3 \cdot 20\ NH_3$, $Sn(NO_3)_2 \cdot 20\ H_2O$, etc.

Cifrele de coordinație atât de mari din punct de vedere analitic nu pot corespunde valorilor lor reale, deoarece raporturile volumetrice ce limitează completarea primei sfere de lângă atomul central își păstrează tăria și la compușii de adiție neutri. Pentru repartizarea cifrei care este în exces față de cea admisă de aceste raporturi, apar aici posibilități care n'ar fi putut avea loc în niciun fel la acizii complecși. In timp ce ionul ce se găsește în sfera interioară respinge ionul de același semn, molecula neutră polarizată de lângă atomul central atrage moleculele analoage, cu capătul liber al dipolului. De aceea, imposibilitatea formării la acizii complecși a unui strat dublu în jurul atomului central este înlăturată la compușii de adiție neutri. Totuși aceștia din urmă, contrar compușilor de adiție ionici, se pot combina nu numai de cationi, ci și de anionul

sării de bază, completând de asemenea succesiv spațiile rămase libere ale rețelei cristaline și jucând astfel rolul de cimentator pentru rețeaua respectivă. In general deci repartizarea spațială a compușilor de adiție neutri (în special când sunt în număr mare) poate fi extrem de complicată. Din această cauză se obțin, după cum se vede, prin analiză, formule fracționare pentru amoniacații și hidrații cristalini, ca : $CuCl_2 \cdot 3^1/_3NH_3$, $CdSO_4 \cdot 2^2/_3H_2O$ etc.

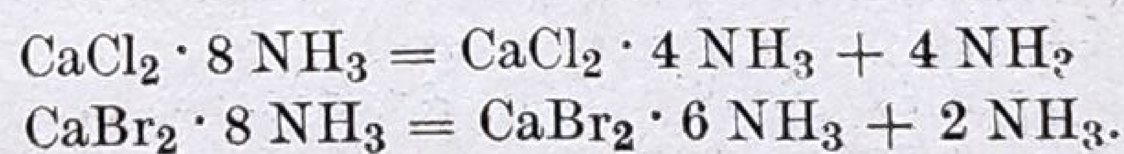
17. Atragerea compușilor neutri de adiție de către atomul central este însoțită, în multe cazuri, de o micșorare bruscă a razelor lorefective. In timp ce, de exemplu, în rețeaua cristalină a amoniacului liber raza efectivă a moleculei de NH_3 este egală cu 1,80 Å, din datele cunoscute pentru ionul de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ raza se calculează a fi numai de 0,90 Å. O asemenea contractare trebue să corespundă, precum se vede, unei asocieri mai puternice a amoniacului de atomul central, ceea ce determină o stabilitate mare a ionului complex. Intr'adevăr, unele săruri, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, eliberează amoniacul de abia la aproape 200°.

18. Complecși și mai stabili cu nichelul și cu un șir de alți atomi centrali, dă *etilendiamina* (X, § 2, 19). Deoarece molecula ei conține *două* amino-grupe, ea ocupă în sfera interioară două locuri de coordinație. Valorile numerice ale constantelor de nestabilitate (IX, § 2, 8) ale unora dintre ionii de tipul general $[Een_3]$ (în care *en* este denumirea prescurtată a etilendiaminei) sunt date mai jos.

Atomul central	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Co^{3+}
Constanta de nestabilit.	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-49}$

După cum se vede din aceste date, stabilirea complecșilor etilendiaminei în soluțiile apoase crește succesiv pe șirul ce l-am dat mai sus, fiind extrem de mare la cobaltul trivalent. Un mod analog de schimbare a stabilității este caracteristic și pentru complecșii amoniacali ai atomilor centrali studiați.

19. Stabilitatea relativă a compușilor complecși cu compuși de adiție volatili, ca de exemplu NH_3, H_2O etc., se poate aprecia prin comparație cu tensiunea vaporilor acestora din urmă (în mm col Hg presiune) la temperaturi egale, sau invers prin compararea acelor temperaturi la care se obține tensiunea respectivă a vaporilor. Ultimul procedeu de comparație se și aplică potrivit datelor de mai jos, la unii amoniacați (aceste date, când nu se specifică în mod deosebit, se referă la tensiunea vaporilor de NH_3 egală cu 100 mm col Hg presiune). Folosindu-ne de aprecierea stabilității compușilor complecși după tensiunea vaporilor (Curilov, 1905), trebue să avem în vedere că rezultatele ce se obțin sunt exacte în cazul când descompunerea compușilor studiați are loc după scheme identice. De aceea, de exemplu, comparația datelor pentru $CaCl_2 . 8\,NH_3$ și $CaBr_2 . 8\,NH_3$ nu duce la rezultate absolut sigure, deoarece ambele combinații se descompun după scheme diferite :



$$CaCl_2 \cdot 8\,NH_3 = CaCl_2 \cdot 4\,NH_3 + 4\,NH_3$$
$$CaBr_2 \cdot 8\,NH_3 = CaBr_2 \cdot 6\,NH_3 + 2\,NH_3.$$

Desprinderea concomitentă a patru molecule de NH_3 crează probabil o tensiune mai mare a vaporilor decât în cazul desprinderii a două molecule. Comparația directă a datelor pentru ambii amoniacați ar duce la o subevaluare a rezistenței relative a legăturii dintre fiecare particulă a compusului de adiție cu atomul central, în cazul $CaCl_2$.

Pe baza celor mai sus expuse, problema stabilității complecșilor cu compuși de adiție neutri se dovedește extrem de complicată, iar cazurile mai bine studiate ale amoniacaților diferitelor metale cu anionii Cl^-, Br^- și J^- nu se pot încadra pentru moment într'o explicație teoretică pe deplin satisfăcătoare. Pe temeiul materialului experimental sunt comparate mai jos datele referitoare la acești compuși.

La cifrele de coordinație admise prin raportul de volume, stabilitatea amoniacaților crește de regulă pe măsura măririi sarcinii și descreșterii volumului atomului central. De exemplu, amoniacații de Mg^{2+}(0,78 Å) sunt în general mai stabili decât cei de Li^+(0,78 Å) iar amoniacații de Be^{2+} (0,34 Å) sunt mai stabili decât cei de Mg^{2+}. De asemenea amoniacații de Co^{3+} sunt mult mai stabili decât Co^{2+}. Totuși amoniacații de Fe^{2+} par a fi mai stabili

decât cei de Fe^{3+}. Adesea se observă o variație a stabilității respective, atunci când raza corpului ce formează complexul crește. Această creștere depinde de cifra analitică de coordinație, după cum se vede din datele de mai jos:

Sistemul $EJ_2 . x NH_3$

E \ x	8	6	2	1
Ca^{2+} 1,06 Å	−36°	+112°	226°	236°
Sr^{2+} 1,27 Å	+31°	74°	132°	204°

Sistemul $ECl_2 . x NH_3$

E \ x	10	6	4	2	1
Zn^{2+} 0,83 Å	−62°	+23°	54°	260°	430°
Cd^{2+} 1,03 Å	−56°	+21°	23°	185°	222°

Atunci când numărul moleculelor de NH_3 adiționate e mare, se dovedesc a fi mai stabili amoniacații mai voluminoși de Sr^{2+} și Cd^{2+}, iar atunci când acest număr e mai mic, par a fi mai stabili amoniacați de Ca^{2+} și Zn^{2+}, a căror rază este mai mică.

La sarcină egală și raze apropiate, amoniacații cu o pătură exterioară cu 18 electroni sau cu una necompletată, sunt de obicei vădit mai stabili decât amoniacații atomilor centrali cu structura gazelor inerte. De exemplu, amoniacații Cu^+ (0,96 Å) și Ag^+(1,13 Å) sunt mult mai stabili decât amoniacații de Na^+(0,98 Å) și K^+ (1,33 Å), iar amoniacații de Ni^{2+} (0,78 Å) sunt mai stabili decât amoniacații de Mg^{2+} (0,78 Å), etc.

Situația e mai complicată în ceea ce privește natura anionului ce intră în alcătuirea complexului. In acest caz, pentru atomii centrali cu 8 electroni, se observă mai des o creștere a stabilității în ordinea Cl^-—Br^-—J^- iar pentru cei cu 18 electroni descreșterea e după aceeași ordine, așa cum, de exemplu, ea are loc la Ca^{2+} și Ag^+.

Sistemul $CaHal_2 . x NH_3$

Hal \ x	Cl^-	Br^-	J^-
2	126°	176°	226°
1	172°	213°	236°

Sistemul $AgHal . x NH_3$

Hal \ x	Cl^-	Br^-	J^-
3	260°	246°	212°
1 1/2	287°	276°	223°
1	304°	288°	246°

Atomii centrali cu păturile exterioare necompletate se comportă diferit. De exemplu, stabilitatea amoniacaților $[Ni(NH_3)_6]Hal_2$ crește în ordinea Cl^-—Br^-—J^-, iar a amoniacaților $[Pt(NH_3)_4]Hal_2$ descrește.

Uneori dependența de numărul de molecule de NH_3, ce se găsește în complex, se manifestă foarte puternic, celui mai mic dintre ei aplicându-i-se în general norma mai sus arătată, în timp ce pentru cea mai mare parte dintre aceștia cazul e exact contrariu. Ca exemplu pot servi datele de mai jos:

Sistemul $CaHal_2 . x NH_3$

Hal \ x	8	6	2	1
Br^-	−2°	+50°	176°	213°
J^-	−36°	+112°	226°	236°

Sistemul $ZnHal_2 . x NH_3$

Hal \ x	6	4 (30mm)	2 (2 mm)
Br^-	+12°	77°	179°
J^-	+9°	117°	165°

La ultimul sistem, stabilitatea în trecerea dela Br^- la J^- se constată a fi chiar dublată. In cazul amoniacaților de Pb^{2+} bromura se caracterizează printr'o stabilitate mai mare chiar atunci când numărul moleculelor de NH_3 anexate este foarte variat; la amoniacații

de Be^{2+} stabilitatea în seria Cl^- — Br^- — J^- crește chiar pentru cifrele de coordinație analitice ca 12 și 13, etc. In general, deci, toate normele expuse în legătură cu stabilitatea termică a amoniacaților, au pentru moment un caracter destul de aproximativ.

20. Fixarea unor legi generale oarecare în ceea ce privește stabilitatea termică a *cristalelor hidratate*, apare și mai dificilă, deoarece apa se poate asocia nu numai cationilor sărurilor ci și anionilor lor. De exemplu, e foarte posibil ca la cristalul hidratat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ să corespundă structura $[Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$. In sprijinul acestei formule, care corespunde cifrei obișnuite de coordinație a Cu^{2+} pledează în special faptul că prin deshidratare $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ separă două molecule de H_2O, apoi încă două, iar ultima moleculă rămasă se dovedește a fi mult mai solid legată decât celelalte. Totuși la sulfații $ESO_4 \cdot 7H_2O$, pentru care am putea să prevedem o structură analoagă $[E(OH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$ și care la deshidratare să se comporte la fel, constatăm că în realitate cedează prin încălzire o singură moleculă de apă. Ca atare rămâne de neînțeles de ce molecula este legată foarte solid la sulfatul de cupru și dimpotrivă foarte slab la ceilalți.

Comparațiile de mai sus ne dovedesc cât de greu este să ne formăm o idee justă despre structura interioară a cristalului hidratat, bazându-ne numai pe datele referitoare la caracterul deshidratării acestuia. Dimpotrivă, lipsa unor date certe în ceea ce privește structura interioară a majorității cristalelor hidratate nu ne permite să stabilim nicio regulă generală asupra stabilității lor, în afară de aceea care arată că micșorarea volumului cationului contribue de obicei la creșterea numărului de molecule de apă de cristalizare, precum și în ce privește soliditatea legăturii lor. De aceea, de exemplu, sărurile K, Rb și Cs se separă mai totdeauna în stare anhidră, în timp ce sărurile Ca, Sr și Ba (sarcină mai mare) pe de o parte și sărurile Li (volum mai mic) pe de altă parte, formează adesea cristale hidratate stabile.

21. La atribuirea apei de cristalizare unuia sau altuia din ionii ce formează cristalul hidratat dat al sării, se aplică în cele mai dese cazuri numai considerații generale asupra caracterului său chimic și cifra sa tipică de coordinație. De aceea formulele complexe ale cristalelor hidratate nu pot fi, în marea lor majoritate, socotite ca bine fixate, într'o cât de mică măsură și de aceea e mai just ca pentru scrierea lor să păstrăm notația obișnuită la compușii dubli cu structura necunoscută, ca de exemplu $Sn(NO_3)_2 \cdot 20\,H_2O$. Numai în cazuri relativ rare, structura cristalului hidratat poate fi stabilită pe temeiul considerentelor complimentare, mai mult sau mai puțin certe. Ca exemplu, să cercetăm cazul $CuSO_4 . 5\,H_2O$.

Prin acțiunea NH_3 asupra sulfatului de cupru se obține un amoniacat de forma $CuSO_4 . 5\,NH_3$, una dintre moleculele NH_3 desprinzându-se cu multă ușurință chiar la temperatura normală; în aer umed ea e înlocuită imediat prin H_2O, dând naștere unui compus de forma $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O$. Acesta poate fi obținut și prin acțiunea amoniacului asupra $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ solid sau saturând cu amoniac soluția acestuia. De aici rezultă că din toate cele cinci particule de adiție, în cazul a patru molecule, $CuSO_4$ e legat mai puternic de amoniac, iar în cazul particulei a cincea e mai trainică legătura cu apa. Dacă însă toate cele cinci molecule ar fi legate de același atom central, nu ar fi trebuit să existe între ele o asemenea diferență de stabilitate. In consecință e foarte probabil că moleculele sunt astfel situate, încât numai patru se află direct legate de cupru, a cincea fiind altfel dispusă.

22. După toate probabilitățile n'am putea obține indicații exacte asupra repartizării moleculelor de apă în cristalele hidratate decât prin cercetarea cu raze Röntgen. Totuși și în cazul acesta se întâmpină mari dificultăți cu privire la determinarea așezării moleculelor de apă, care e condiționată de numerele mici de ordine ale elementelor ce o alcătuesc (XII, § 2, 13). Datele izolate de care dispunem deocamdată, nu concordă întotdeauna cu prezumțiile stabilite. De exemplu, considerentele de mai sus în ce privește structura $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ și a sulfaților $ESO_4 \cdot 7\,H_2O$ se potrivesc cu datele de care vorbim. Pe de altă parte se admitea în mod obișnuit pentru structura alaunilor formulele de tipul $[E(OH_2)_{12}]\,(SO_4)_2\,KM$ sau $[E(O_2H_4)_6]\,(SO_4)_2M$, în timp ce rezultatele analizei Röntgen pledează pentru structura de tipul $[E(OH_2)_6]\,(SO_4)_2[M(OH_2)_6]$. O asemenea distribuire mai uniformă a moleculelor de apă corespunde în totul tendinței adesea observată la ionii compușilor înspre o oarecare îndreptare a volumelor elementelor lor structurale pe seama asocierii complexe de adiții neutre. Un exemplu potrivit, în care această tendință se manifestă foarte vizibil, îl prezintă nichelul, care în complexul de forma $[Ni(NH_3)_6]\,[Co(NH_3)_2 \cdot (NO_2)_4]_2$ are cifra de coordinație 8 (neobișnuită pentru el).

23. Un mare număr de cristale hidratate ale diferiților acizi trebue probabil considerat ca derivați complecși ai hidrogenului, conținând în compoziția lor ioni $[H(OH_2)_x]^+$ (a căror formare duce la o slăbire categorică a deformării anionilor corespunzători). In această categorie intră și cristalele hidratate ale acizilor azotic și clorhidric dați mai jos, împreună cu punctele lor de topire:

$HNO_3 \cdot H_2O$	$HNO_3 \cdot 3\,H_2O$	$HClO_4 \cdot H_2O$	$HClO_4 \cdot 2\,H_2O$	$HClO_4 \cdot 3\,H_2O$
$-38°$	$-18°$	$+50°$	$-18°$	$-43°$

precum și $H[AuCl_4] \cdot 4\,H_2O$, $H_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O$, etc. Nu e exclusă și posibilitatea ca nu toate moleculele de apă din aceste cristale hidratate să fie direct legate de ionul H^+. De exemplu, din faptul că sărurile de Li, Na și K ale $H[AuCl_4]$ cristalizează cu două molecule de apă, s'ar putea deduce mai curând că în cristalul hidratat al acidului liber, ionului H^+ îi sunt asociate două molecule de apă, celelalte două fiind prinse de rețea într'un alt mod. In favoarea unei astfel de ipoteze pledează și existența cristalului hidratat al acidului cloric de compoziția $HClO_4 \cdot 2^1/_2\,H_2O$, (temperatura de topire $-30°$). Din cele expuse mai sus rezultă îndeosebi că, din punct de vedere chimic, maximele ce se observă în diagrama topirilor sistemului $H_2SO_4-H_2O$ (fig. 269) pot fi interpretate ca fiind corespunzătoare compușilor $[H_2O \cdot H^+OH_2]_2SO_4$; $[OH^+_3]_2SO_4$ și $[OH^+_3]HSO_4$. Totuși pe diagrama topirilor sistemului studiat au fost ulterior descoperite încă două maxime, ce corespund cristalelor hidratate $H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ și $H_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$.

24. In afară de apă și amoniac mai pot figura drept componenți neutri de adiție o serie de alte molecule polare ca H_2S, PH_3, SO_2, NO, CO, etc. Deoarece polaritatea lor e de obiceiu mai mică decât a apei și a amoniacului, volumele fiind mai mari, soliditatea legăturii lor, chiar pentru atomi centrali puternic polarizanți e în general mică. Un caz special printre componenții studiați îl prezintă oxidul de carbon, care deși are o polaritate foarte mică, dă cu unele metale compuși complecși foarte stabili.

25. Problema structurii moleculare a *carbonililor metalici* e una dintre cele mai grele din teoria compușilor complecși. In momentul de față ea nu poate fi încă socotită ca satisfăcător rezolvată.

Pentru molecula CO însăși, funcția „dătătoare" e mai caracteristică decât aceea de „acceptare". Aceasta rezultă din faptul că CO formează compuși cu acceptorii tipici (BF_3, etc.) și nu-i formează cu dătătorii tipici (NH_3, etc.).

Majoritatea celor ce lucrează cu carbonili, atunci când fac cercetări cu privire la structura lor, pornesc dela ipoteza lui Lewis-Sidgewick (IX, § 2, 2). In această ipoteză, molecula CO e privită ca „dătătoare", iar atomul metalului ca „acceptor". Astfel fiecare moleculă de CO, ce se leagă de atomul metalului, mărește *cu doi* numărul electronilor lui periferici.

Formarea propriu zisă a compușilor carbonilici e caracteristică numai pentru unele elemente ce ocupă în seriile analoage, locul 6...10. Formulele lor cele mai tipice sunt:

$Cr(CO)_6$	$Fe(CO)_5$ $[Co(CO)_4]_2$ $Ni(CO)_4$
$Mo(CO)_6$	$Ru(CO)_5$ $[Rh(CO)_4]_2$
$W(CO)_6$ $[Re(CO)_5]_2$	$Os(CO)_5$ $[Ir(CO)_4]_2$

Precum se vede din datele de mai sus, cei mai simpli dintre acești compuși corespund tipurilor $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ și $Ni(CO)_4$. Atomul de Cr are pe cele două orbite periferice câte 14 electroni, atomul de Fe are 16 și atomul de Ni 18. Deoarece fiecărei molecule de CO i se mai adaugă doi electroni, toți atomii centrali cercetați devin posesorii aceluiaș număr de electroni periferici și anume douăzeci și șase. Dar acest număr este egal cu suma numerelor electronilor de pe ambele straturi periferice ale atomului gazului inert ($26 = 18 + 8$). De aici se deduce că atomul central în carbonili se aseamănă ca structură electronică cu primul gaz inert ce-i urmează (Kr pentru Cr, Fe și Ni).

Această ipoteză se extinde și asupra compușilor ca $Fe(CO)_4Hal_2$, $Fe(CO)_4H_2$ și $Co(CO)_4H$ (deoarece fiecare atom de halogen sau H, jucând rolul de dătător, adaugă câte un electron la pătura periferică a atomilor centrali. In consecință se deduce imposibilitatea existenței unor asemenea derivați ai nichelului, precum și ai carbonilului de cobalt monomolecular, $[Co(CO)_4$ sau $Co(CO)_5]$. Din contra, nitrosocarbonilul de cobalt, de forma $Co(CO)_3NO$, poate exista, deoarece molecula NO are posibilitatea să dea atomului central nu doi, ci trei electroni.

După cum se vede din cele de mai sus, alcătuirea celor mai simpli derivați carbonilici este foarte explicabilă. Se ivesc însă dificultăți în cazurile mai complicate. Pentru

$Fe_2(CO)_9$ și $[Co(CO)_4]_2$ (cu câte 25 de electroni periferici pentru atomul metalic), trebue să admitem existența legăturii a doi atomi de genul criptonului după schema Kr : Kr; pentru $[Fe(CO)_4]_3$ trebue să admitem existența unui lanț ciclic de 3 atomi de acest fel, iar pentru alți carbonili derivați dela $[Fe(CO)_3Hal]_2$ și $[Co(CO)_3]_3$, etc., nu putem aplica schema de bază arătată mai sus.

Din punct de vedere principial, această schemă provoacă de asemenea îndoieli serioase. Intr'adevăr, pentru ca atomul cromului (Nr. 24) să atingă configurația criptonului, îi lipsesc *doisprezece* electroni. Se pune întrebarea, cum un nucleu cu o sarcină de 24 de unități poate primi 12 electroni *suplimentari* și de ce, de exemplu, nucleul zincului nu atrage în cele 30 de unități ale sarcinii sale cel puțin șase electroni, ce nu-i ajung atomului de Zn spre a atinge aceeași configurație criptonică. Un răspuns la această întrebare foarte logică nu se poate obține decât cu multă greutate, ținând seama de acțiunea forțelor centrale prin care completarea păturilor electronice e determinată într'o atât de mare măsură.

Trebue observat că în ultimul timp o serie de cercetători au încercat să aplice compușilor carbonilici legăturile după tipul valențelor obișnuite. De exemplu pentru $Fe(CO)_5$ se propune schema în care patru grupe CO sunt legate de Fe cu legături duble covalente și numai a cincea cu legătura dătătoare-acceptoare (Sârchin și Deatchina, 1945).

26. In afară de moleculele asemănătoare cu NH_3, care se caracterizează prin existența dipolului constant, mai pot figura drept compuși neutri și moleculele nepolare (în stare mai stabilă), însă ușor polarizabile. Dintre compușii ce fac parte din această grupă cei mai bine studiați sunt *polihalogenurile* cu formula generală $M[Hal(Hal_2)x]$ (XIII, § 1, 37), a căror formare e probabil condiționată de polarizarea reciprocă a ionului de halogen și de moleculele de halogeni asociate în complex.

Stabilitatea ionilor polihalogenați crește pe măsura sporirii deformabilității atât a ionului de halogen cât a ionului liber în seria $F^- - Cl^- - Br^- - J^-$ și $F_2 - Cl_2 - Br_2 - J_2$. In timp ce polifluorurile sunt în genere necunoscute, multe poliioduri sunt foarte stabile. O mare importanță în formarea compușilor studiați o are deformabilitatea proprie a ionului atomului central. Aceasta se vede din faptul că molecula halogenului nu se asociază cu cationul sării, care e mai mic ca dimensiune și de aceea se polarizează mai ușor, ci cu ionul mai mare și mult mai ușor deformabil al halogenului. Faptul e confirmat și de stabilitatea mai mare a polihalogenurilor de tipul $M[BrCl_2]$ în raport cu stabilitatea tipului $M[ClBr_2]$.

Natura cationului ce se află în sfera exterioară are influență asupra stabilității compușilor studiați în aceeași măsură ca și pentru toți acizii complecși: Cu cât acțiunea sa polarizantă e mai puternică, cu atât mai mică e stabilitatea polihalogenurii. De aceea, dintre derivații cationilor elementari cele mai stabile sunt polihalogenurile cesiului și ale rubidiului. Pentru caracteristicele variabilității stabilității polihalogenurilor, atunci când unele părți din compoziția lor sunt înlocuite prin altele, sunt date mai jos temperaturile la care tensiunea vaporilor halogenului asupra derivaților de tipul $MHal_3$ atinge o atmosferă.

Hal / M	$[ClBr_2]^-$	$[BrCl_2]^-$	$[BrBr_2]^-$	$[JCl_2]^-$	$[JBr_2]^-$	$[JJ_2]^-$
Rb^+	81°	93°	100°	151°	187°	192°
Cs^+	124°	138°	148°	209°	243°	250°

Pentru tipul $M[JCl_4]$, mai stabil în condiții normale, în afară de sărurile metalelor alcaline, se cunoaște acidul corespunzător liber, precum și derivații unei serii de cationi bivalenți, deși numai sub formă de cristale hidratate. Mult mai stabile sunt polihalogenurile diferiților cationi complecși, cum ar fi, de exemplu, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Probabil de ultimii țin și polihalogenurile fosforului (IX, § 5, 40), a căror structură corespunde probabil tipului $[PHal_4][Hal(Hal_2)x]$, grupul $PHal_4$ jucând rol de cation monovalent. In favoarea acestei ipoteze pledează caracterul reacției dintre PCl_5 și $AuCl_3$, care are loc după schema:



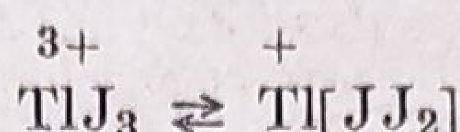
$$PCl_5 + AuCl_3 = (PCl_4)[AuCl_4],$$

analoagă cu formarea $K[AuCl_4]$ din săruri separate. In același mod decurge și reacția dintre PCl_5 și $AlCl_3$, iar temperatura de topire a compusului obținut este mai mare de 380°.

27. TlJ_3 cristalizează isomorf cu poliiodurile EJ_3 ale rubidiului și cesiului. TlJ_3

seamănă foarte mult cu poliiodurile metalelor alcaline și prin faptul că pierde cu ușurință o moleculă de iod, care poate fi separată prin simpla tratare cu solvenți organici. Acest fapt pledează pentru structura TlJ_3 după tipul $Tl[JJ_2]$, cu ionul Tl^+ *monovalent.* Pe de altă parte TlJ_3 formează ușor cu iodurile metalelor alcaline acizi complecși de tipul $M[TlJ_4]$, în care ionul Tl trebue să fie *trivalent.*

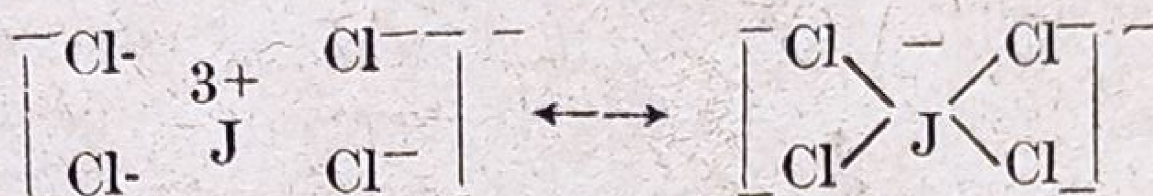
Cercetarea detailată a soluțiilor de TlJ_3 a demonstrat că în realitate are loc un echilibru după schema:



$$\overset{3+}{Tl}J_3 \rightleftarrows \overset{+}{Tl}[JJ_2]$$

Adăugând iod (sau ioduri alcaline), acest echilibru se deplasează spre stânga, iar prin scoaterea iodului cu solvenți organici, dimpotrivă, spre dreapta. Astfel TlJ_3 prezintă un exemplu interesant de trecere dela compușii cu valențe obișnuite la compușii complecși.

28. Rezultatele analizei röntgenografice a cristalelor de $KJCl_4$ arată desigur necesitatea de a se generaliza concluziile referitoare la structura TlJ_3. S'a dovedit că ionul JCl_4^- e un pătrat, format cu atomul de iod în centru și cu patru atomi de clor în colțuri (d_{JCl} = 2,34 Å). O astfel de configurație spațială corespunde structurii electronice reprezentate prin următoarea schemă de rezonanță



29. *Polisulfurile* au probabil o structură analoagă cu aceea a polihalogenurilor. Compusul cel mai bogat în sulf $(NH_4)_2S_9$, corespunde probabil tipului $(NH_4)_2[S(S_2)_4]$, în timp ce la alți compuși pot apare, alături de moleculele S_2, atomi separați de sulf. Astfel, structura ionului S_3^{2-} corespunde triunghiului cu α = 103° și d_{SS} = 2,15 Å. In favoarea considerării polisulfurilor drept compuși complecși pledează pe de o parte creșterea stabilității lor pe măsura slăbirii acțiunii polarizante a cationului, iar pe de alta, creșterea proprietăților acide ale hidrogenilor polisulfurați odată cu strângerea sulfului în anion. Acest fapt este dovedit și de micșorarea în aceeași măsură a hidrolizei sărurilor lor, precum rezultă din datele de mai jos referitoare la Na_2Sx (în soluții 0,1 *N* la 25°)

x	1	2	3	4	5
Gradul de hidroliză în % . .	86,4	64,6	37,6	11,8	5,7

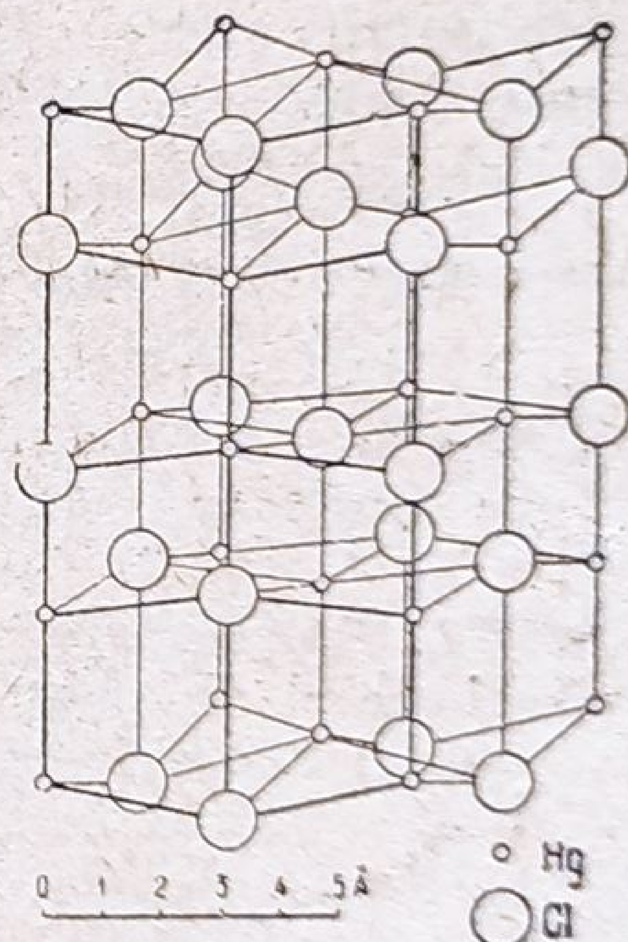


Fig. 425. — Rețeaua calomelului.

30. Structura *peroxizilor* metalelor alcaline e mai redusă la polisulfuri. Așa cum s'a dovedit prin analiza Röntgen, rețeaua cristalului peroxidului de potasiu se aseamănă cu rețeaua de BaO_2, adică e formată din ioni de K^+ și O_2^- (Casatocidin și Cotov, 1936). O structură analoagă a fost ulterior stabilită și pentru peroxizii Rb și Cs. Ionul molecular O_2 ce intră în compoziția acestor compuși,se caracterizează prin distanța nucleară d_{OO}=1.27Å având probabil structura $[\ddot{O}\cdots\ddot{O}]^-$, iar pentru electronul moleculei neutre de oxigen se remarcă afinitatea prin cele 21 kcal (Casatocidin, 1945). Ioni identici există probabil și în peroxizii metalelor alcalino-pământoase de tipul $E(O_2)_2$ (XII, § 3, 11).

31. După cum s'a stabilit ca rezultat al cercetărilor fizico-chimice, peroxidul de K de forma K_2O_3 nu e un compus chimic individual, ci un amestec de K_2O_2 și K_2O (Cazarnovschi, 1937). Din contră, derivații analogi ai rubidiului și cesiului sunt probabil compuși separați, ei corespunzând desigur formulelor Rb_4O_6 și Cs_4O_6.

32. Un exemplu potrivit pentru cazul când complexul se realizează printr'o acțiune de polarizare reciprocă între *cation* și atomul neutru al aceluiași element, îl prezintă probabil *subfluorura de argint*, Ag_2F. Această substanță se poate obține sub formă de cristale verzi (cu rețea de tipul CdJ_2) prin electroliza soluției saturate de AgF, catodul fiind de argint. Incălzirea la peste 90° sau acțiunea apei duce la descompunerea ei după schema:



$$Ag_2F = Ag + AgF.$$

Deoarece această reacție e reversibilă, — în contact cu o soluție saturată de AgF — sub-

fluorura de Ag e destul de stabilă, chiar și la acțiunea luminii. Nu există derivați ai altor halogeni analogi subfluorurii de Ag.

33. Un caz asemănător cu acela cercetat mai înainte, îl reprezintă, după cât se pare derivații oxidului de Hg. Deși rezultatele analizei Röntgen pentru halogenurile Hg_2Hal_2 (fig. 425) pledează pentru structura lineară după tipul Hal—Hg—Hg—Hal, totuși aceste rezultate contrazic realitatea și se aplică doar la cristalul in care, sub influența forțelor intermoleculare, structura moleculelor izolate caracteristică stării lor, poate fi uneori esențial deformată (de exemplu forma moleculelor de apă în hidratul cristalin $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ este apropiată de acea lineară.

Pe de altă parte, datele experimentale : căldura joasă de formare a moleculei de Hg_2 din atomi izolați (în total 1...2 kcal), caracterul reacției halogenurilor $HgHal_2$ cu mercurul metalic (XII, § 4, 48), precum și dependența stabilității derivaților $Hg^{\cdot\cdot}$ de natura anionului (descrescând în seria NO_3^-—Cl^-—Br^-—J^-—CN^-și SO_4^{2-}—O^{2-}—S^{2-}) acestea corespund mult mai bine structurii bazate pe reacția de polarizare $Hg^{\cdot}$ Hg^{2+} decât a celei luate de obicei în considerație. Această primă structură e confirmată de asemenea de studiul însușirilor magnetice ale Hg_2Cl_2 în stare de vapori (Selwood și Prackel, 1940).

Până acum ne-am ocupat aproape exclusiv de compușii complecși care, prin faptul că au toți compușii de adiție din sfera interioară identici, se pot numi *omogeni*. Cu mult mai numeroși sunt complecșii *neomogeni* caracterizați prin prezența concomitentă a doi sau mai mulți compuși de adiție ce diferă prin natura lor.

E de presupus că înlocuirea unei adiții ionice în sfera interioară a unui compus printr'un ion neutru, sau invers, are o influență imediată asupra schimbării întregii sarcini a ionului complex. Pornind de pildă dela $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ și substituind succesiv moleculele de amoniac ale acestuia prin *ioni* de Cl^- vom obține următorul șir de cationi complecși :



$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} \quad [Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} \quad [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+} \quad [Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}$$

Inlocuirea a încă unei molecule de amoniac prin Cl^- duce la formarea complexului *neutru* $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, care aproape că nu se descompune în ioni, în soluție apoasă. In sfârșit, la înlocuirea ultimelor două molecule de amoniac, se obțin *anionii* complecși $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$ și $[PtCl_6]^-$.

34. In cazul unui compus cu o sferă interioară stabilă, sarcina ionului complex poate fi destul de simplu determinată experimental prin măsurarea conductibilității electrice a soluției sării respective. Deoarece la o concentrație molară dată, conductibilitatea electrică a soluției este cu atât mai mare cu cât este mai urcat numărul de ioni, în care se descompune sarea, luând valoarea acesteia, de exemplu pentru NaCl ca unitate, vom obține aproximativ aceeași mărime și pentru alte săruri de timpul MX cu ioni monovalenți. La sărurile de tipul MX_2 sau M_2X ea este de două ori mai mare decât la NaCl, la cele de tipul MX_3 sau M_3X de aproximativ 3...3,5 ori, etc. Complecșii derivați ai platinei și fierului, luați mai jos ca exemplu, dau în soluții de 0,001 *M* următoarele valori pentru conductibilitatea lor electrică (spre comparație sunt arătate de asemenea și unele săruri simple) :

	$LaCl_3$	$BaCl_2$	NaCl
	3,2	2,2	1
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
4,2	3,2	1,9	0,8
$[K_4Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_2[PtCl_6]$	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
4,7	3,5	2,1	0,9

Găsind valorile conductibilității electrice pentru un complex stabil oarecare, vom afla în câți ioni izolați se descompune acesta și vom deduce ușor în întregime valența ionului complex. Dacă totdeodată cunoaștem și rezultatele analizei chimice a complexului, atunci vom ști totodată și câți ioni ai compusului de adiție se plasează în sfera interioară și câți

în sfera exterioară. Măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor este astfel una dintre metodele cele mai importante pentru determinarea compușilor complecși.

Inlocuirea unor compuși de adiție din sfera interioară prin alții este adesea însoțită de o schimbare determinată a coloritului complexului, precum se vede, de exemplu, din șirul de săruri de clor cu cationul $[CrA_6]^{3+}$ unde $A=NH_3$ sau H_2O, pe care îl dăm mai jos :

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_5OH_2]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]^{3+}$
galben	galben-portocaliu	roșu-portocaliu
$[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_2(OH_2)_4]^{3+}$	$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$
trandafiriu deschis	roșu-violet	violet

Compușii corespunzători formulei $[Cr(NH_3)(OH_2)_5]Cl_3$ n'au fost încă obținuți. Judecând după felul cum variază coloritul, aceștia ar fi trebuit să fie violeți.

Pe lângă compusul violet ce corespunde formulei empirice $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ se cunosc încă două cristale hidratate cu aceeași compoziție — verde deschis și verde închis. La acești trei compuși întâlnim pentru prima oară *isomeria* compușilor complecși, adică prezența unor compuși identici în compoziție, diferiți însă ca structură de formare.

Rezolvarea problemei caracterului isomeriei hidraților de $CrCl_3$ este posibilă pe baza comportării deosebite dintre soluțiile lor proaspăt preparate și $AgNO_3$. Prin acțiunea acestui reactiv, compusul violet precipită deodată toți trei ionii de clor, compusul verde deschis doi ioni, iar cel verde închis numai un ion. Bazându-ne pe aceste rezultate experimentale și având în vedere caracteristica cifrei de coordinație 6 pentru Cr^{3-}, va trebui să atribuim cristalelor hidratate studiate următoarele structuri :

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$	$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$	$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2\ H_2O$
violet	verde deschis	verde închis

Formulelor de mai sus le corespunde și faptul că cristalul hidratat nu se deshidratează deloc, fiind pus într'un uscător deasupra acidului sulfuric, iar cel verde închis pierde doar două molecule de apă.

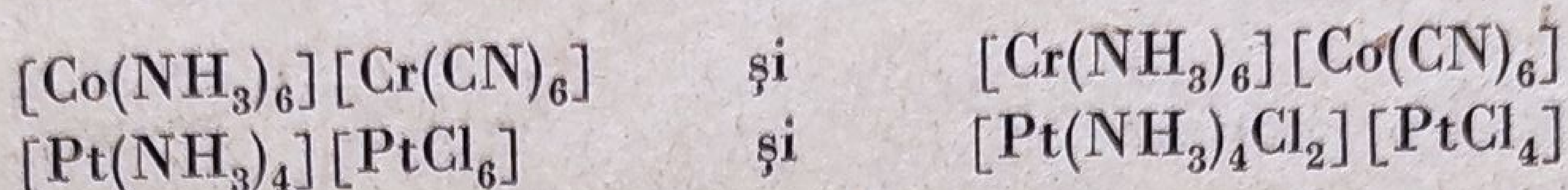
O isomerie asemănătoare celei cercetate mai sus și care depinde de poziția diferită a apei de cristalizare (isomeria *hidraților*) se cunoaște pentru un șir întreg de compuși. Apropiată acesteia este isomeria de *ionizare* în funcție de ușurința diferită de disociere a ionilor din sfera interioară și din acea exterioară. De exemplu, pentru compusul $Co(Br)SO_4 \cdot 5\ NH_3$ se cunosc doi isomeri : roșu-violet și roșu. O soluție proaspăt preparată pentru cel dintâi nu dă precipitați cu ionii de $Ag^{\cdot}$, dă însă cu ionii de $Ba^{\cdot\cdot}$; la cel de al doilea, cazul e invers. De aici rezultă că ambilor isomeri le corespund următoarele structuri :

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$	$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$
roșu-violet	roșu

Din ultima formulă se vede că ionul complex *bivalent* (SO_4^{2-}) ce intră în sfera interioară, ocupă în cazul de față numai un singur loc de coordinație. In câteva alte cazuri se constată totuși că ionii de felul acesta ocupă uneori două locuri de coordinație. De exemplu, pe același plan cu complexul $[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$ este de asemenea cunoscut și compusul cu structura $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$. In timp ce la

ionii de SO_3^{2-} și SO_4^{2-} este mai caracteristică ocuparea unui singur loc de coordinație, la ionii de CO_3^{2-} și $C_2O_4^{2-}$ e specifică ocuparea a două locuri.

La compușii cu doi (sau mai mulți) ioni complecși în moleculă, este posibilă prezența *isomeriei de coordinație*, care este în funcție de repartiția variabilă a compușilor de adiție dintre cei doi atomi centrali. Ca exemple de isomeri de acest tip pot figura compușii :

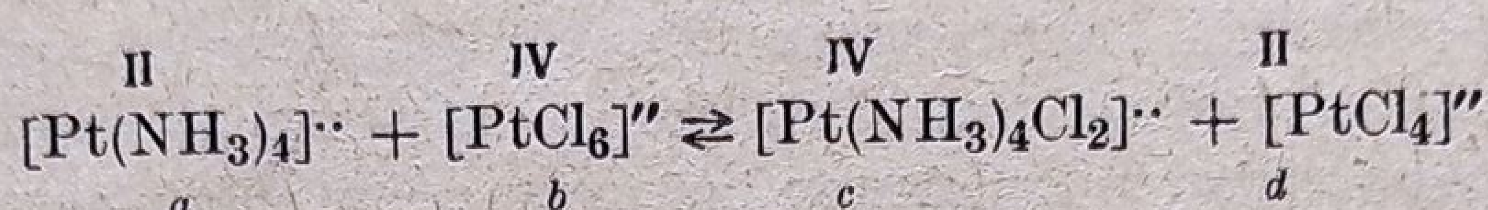


$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ și $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ și $[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$

Al doilea exemplu este deosebit de interesant prin faptul că prezența isomeriei de coordinație este în legătură cu valența atomului central al ambilor ioni.

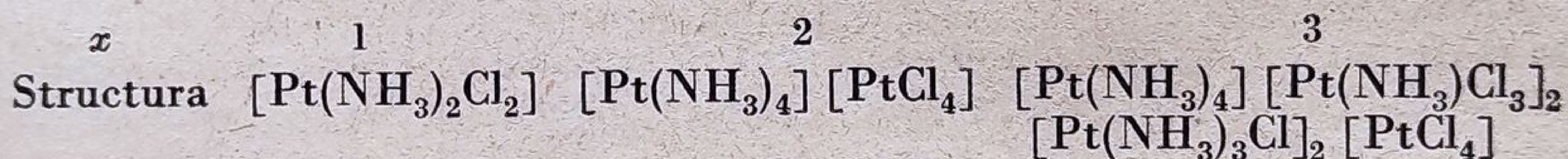
35. Acest caz a fost cu prisosință studiat (Grunberg și Filinov, 1937). In soluție echilibrul se obține după schema :



$$\overset{II}{[Pt(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}}_{a} + \overset{IV}{[PtCl_6]''}_{b} \rightleftarrows \overset{IV}{[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}}_{c} + \overset{II}{[PtCl_4]''}_{d}$$

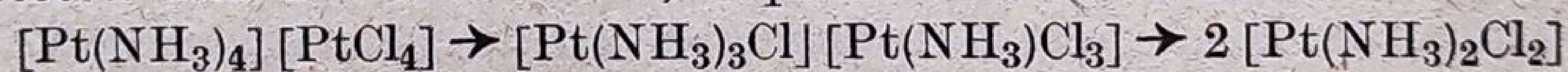
căreia îi corespunde o constantă de valoarea următoare :
$[c]\,[d]\,/\,[a]\,[b] = 8500$

Pe lângă diferitele cazuri de isomerie, (dintre care am studiat mai sus numai șase), la compușii complecși se mai observă adesea prezența *polimerilor*, adică existența a două sau mai multe substanțe având o aceeași compoziție procentuală, însă greutăți moleculare diferite. Ca exemplu de complecși polimeri pot servi derivații platinei, care prin structura lor corespund formulei $(PtCl_2 \cdot 2\,NH_3)x$:



x	1	2	3
Structura	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	$[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$

36. Intre ambii complecși, corespunzând lui $x = 3$, există un raport de coordinație isomeră. De ultima, polimeria este strâns legată, după cum se vede, de exemplu, din posibilitatea trecerii dela $x = 2$ la $x = 1$, după următoarea schemă :



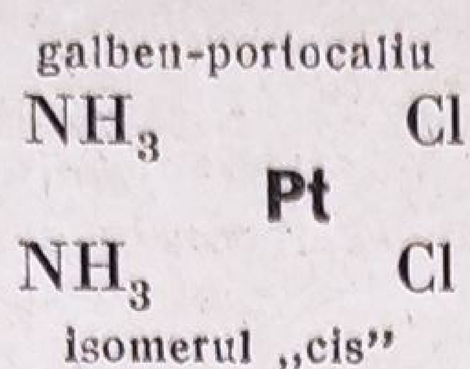
$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \rightarrow [Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3] \rightarrow 2\,[Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

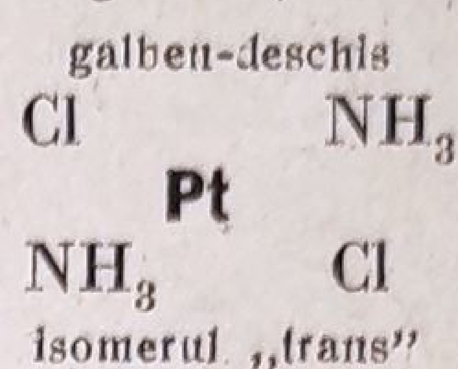
Experiența ne arată că prin încălzirea sării $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ la 270°, culoarea verde a acesteia se schimbă în galben deschis, fapt determinat de trecerea ei în $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Oarecum izolate de cazurile cercetate mai sus se prezintă cazurile în care isomeria e determinată de așezarea *spațială* a compușilor de adiție din complexul neomogen, în *una și aceeași* sferă interioară. La aceasta se referă în primul rând așa numita isomerie, „*cis*” și „*trans*”.

După cum ne arată experiența, compusul $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, poate exista sub două forme, dintre care una de culoare galbenă-portocalie, iar alta de culoare galbenă deschisă. In afară de colorit, ambele forme mai diferă și prin procedeul de formare ca și printr'un număr de însușiri. Studierea acestora din urmă duce la concluzia că structurii ambilor isomeri le corespunde o așezare diferită a

compușilor de adiție în pătratul caracteristic pentru derivații complecși, cum de altfel se vede din schemele de mai jos (vezi fig. 418) :





Acești doi isomeri sunt capabili să anexeze câte doi atomi de clor (cu mărimea valenței platinei până la 4 și creșterea cifrei de coordinație la 6), iar produsele reacției arată din nou însușiri deosebite. Isomerul „cis" este astfel portocaliu, iar isomerul „trans" e galben. Structura celor doi isomeri este arătată schematic în fig. 426.

O isomerie perfect asemănătoare este cunoscută și pentru un șir de alți complecși cu 6 compuși de adiție, dintre care doi se deosebesc de ceilalți patru. Dacă în sfera interioară există trei tipuri diferite de compuși de adiție, numărul isomerilor spațiali crește. Astfel, chiar în cazul cel mai simplu de sferă interioară, după tipul A_3B_2C, sunt posibile trei structuri diferite, după cum se vede schematic în fig. 427.

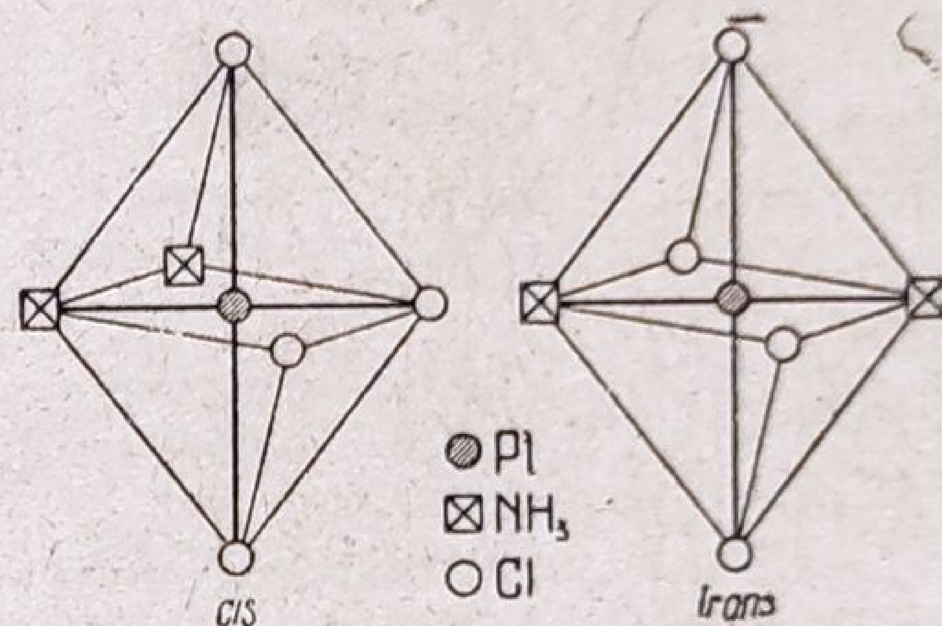


Fig. 426. — Isomeria cis-trans.

Pentru complexul cromic de compoziția $[Cr(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]Cl$ s'a obținut într'adevăr trei forme diferite, ce sunt caracterizate prin culorile : roșu-violet, cenușiu și verde închis. La patru și mai multe forme diferite de compuși de adiție, numărul isomerilor spațiali posibili crește și mai mult.

Deși una dintre cele două forme spațiale isomere ale compusului complex dat trebue să fie din punct de vedere energetic mai avantajoasă, trecerea directă a formei mai puțin stabile în aceea mai stabilă, fie că nu se observă de loc, fie că decurge foarte lent. Probabil că numai din acest motiv este posibilă însăși existența isomeriei spațiale.

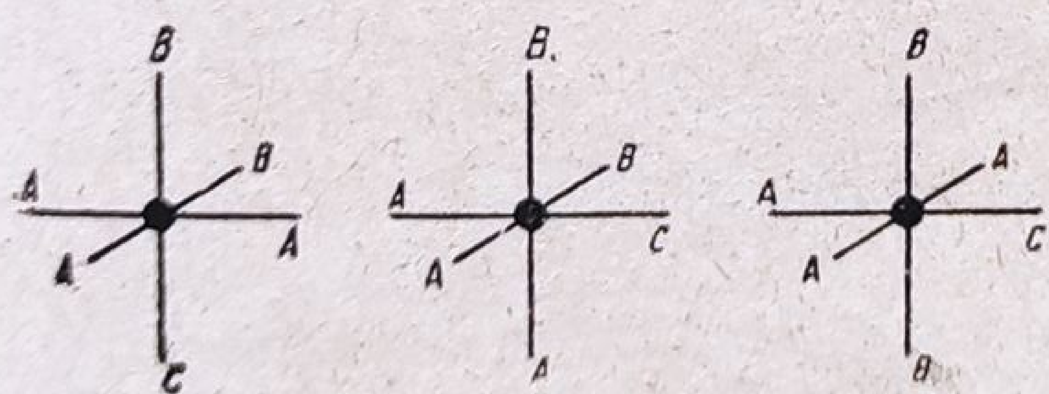


Fig. 427. — Isomeria sterică la trei tipuri diferite de compuși de adiție.

37. Cauza îngreunării trecerii constă probabil în reacția de polarizare dintre atomul central și compușii de adiție, care este într'o oarecare măsură însoțită de prezența legăturilor de „dare" și „acceptare". Prin aceasta se produce fixarea compușilor de adiție, care împiedecă regrupările din sfera interioară sau le face practic imposibile. Un rol deosebit de important într'o astfel de fixare a compușilor de adiție în anumite poziții spațiale îl deține probabil deformabilitatea proprie a atomului central. Cu cât aceasta este mai mare, cu atât se efectuează desigur mai greu regrupările compușilor de adiție existenți, precum și diferitele reacții de substituire ale acestora prin alte molecule și ioni.

38. Cu toate că în isomerii cis-trans compoziția sferei interioare este aceeași, totuși deosebirea parțială de așezare a compușilor de adiție exercită o influență esențială asupra unei serii de însușiri ale complecșilor corespunzători. Ca exemplu al dependenței canti-

tative în ce priveşte lumina absorbită dela isomerii cis-trans se arată în fig. 428 datele unuia din complecşii de cobalt ai etilendiaminei (Uspenschi şi Bamdas, 1933).

39. Dacă în sfera interioară există compuşi de adiţie ce ocupă câte două locuri de coordinaţie, uneori poate interveni o *isomerie de reflexie*. După cum se vede din fig. 429, această formă a isomeriei spaţiale se caracterizează prin aceea că ambii isomeri (în cazul de faţă derivaţii anionului complex $[Cr(C_2O_4)_3]'''$)par să reprezinte atât obiectul cât şi imaginea oglindită a acestuia, (asemănător cu palma stângă şi dreaptă) şi nu pot fi suprapuşi prin niciun fel de rotaţie. Prin majoritatea însuşirilor lor fizice şi chimice, isomerii de reflexie sunt inseparabili unii de alţii. O deosebire bruscă se manifestă totuşi în ceea ce priveşte anumite însuşiri optice (rotaţia suprafeţei de polarizare).

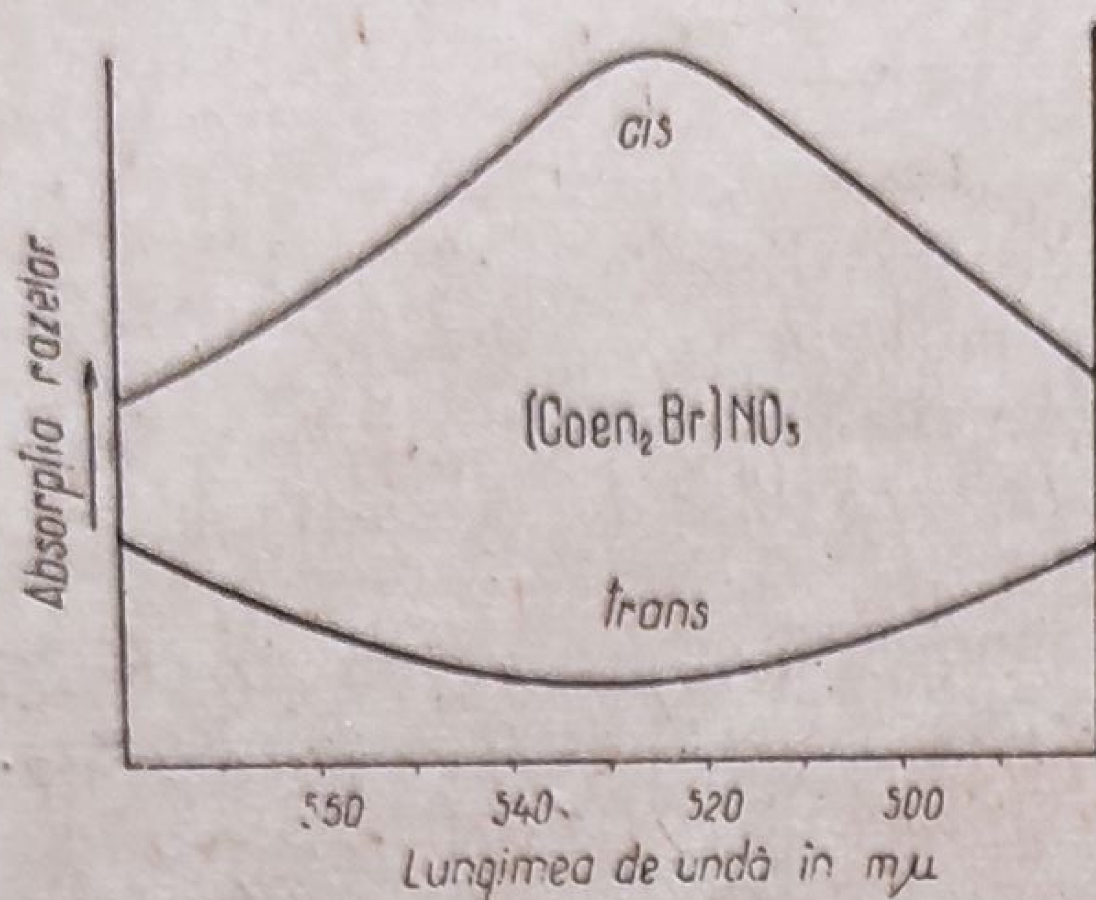


Fig. 428. — Influenţa isomeriei cis-trans asupra absorbţiei de lumină.

40. O clasă aparte de complecşi omogeni, destul de interesantă, o reprezintă aşa numiţii *compuşi complecşi interni*. Aceştia pot rezulta dintr'un şir de cationi diferiţi, iar compuşii lor de adiţie sunt substanţe organice cu o structură mai mult sau mai puţin complicată. Cel mai simplu compus de acest fel este glicocolul (X, § 2, 39).

Indeobşte compuşii complecşi interni sunt mai solubili în solvenţi organici decât în apă. Soluţiile lor în apă au o conductibilitate electrică infimă şi aproape că nu conţin deloc ioni de metal. In raport cu diferiţi reactivi, compuşii complecşi interni sunt în cea mai mare parte stabili.

Toate aceste particularităţi nu permit să considerăm de exemplu glicocolatul de cupru $[(NH_2CH_2COO)_2Cu]$ ca o sare de tip obişnuit, analoagă prin structura ei cu acetatul corespunzător $[CH_3COO)_2Cu]$. Având în vedere tendinţa pronunţată a ionului de cupru

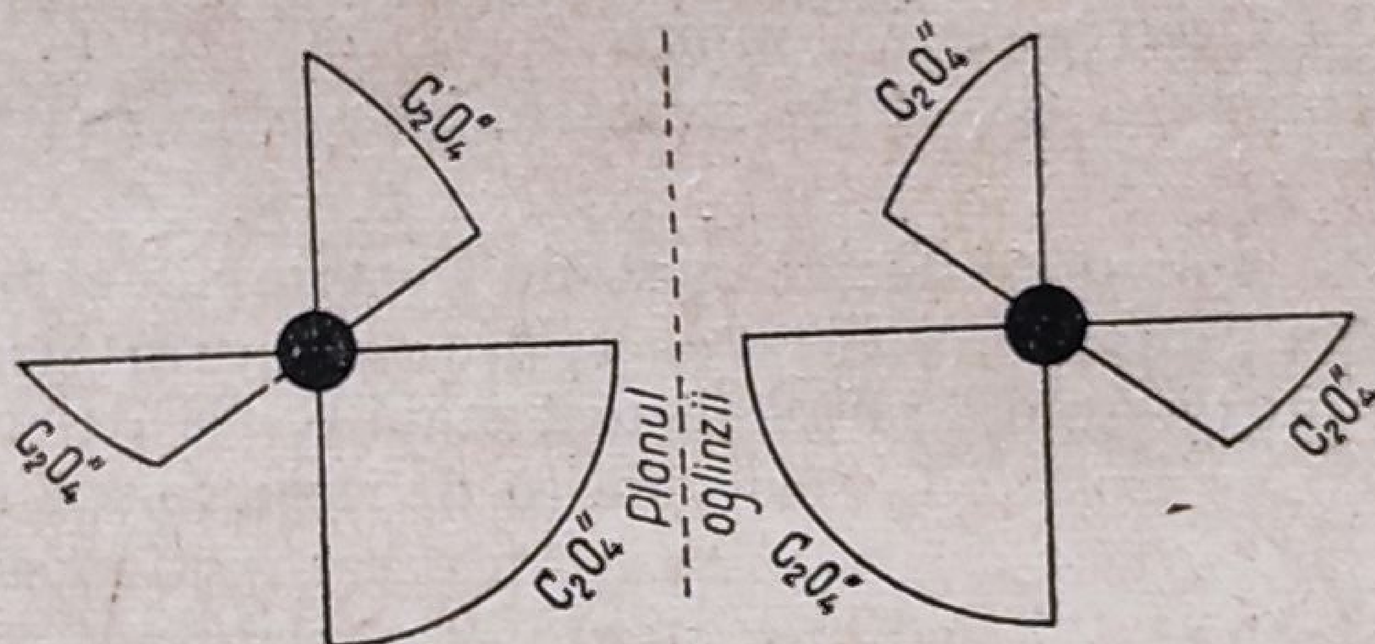


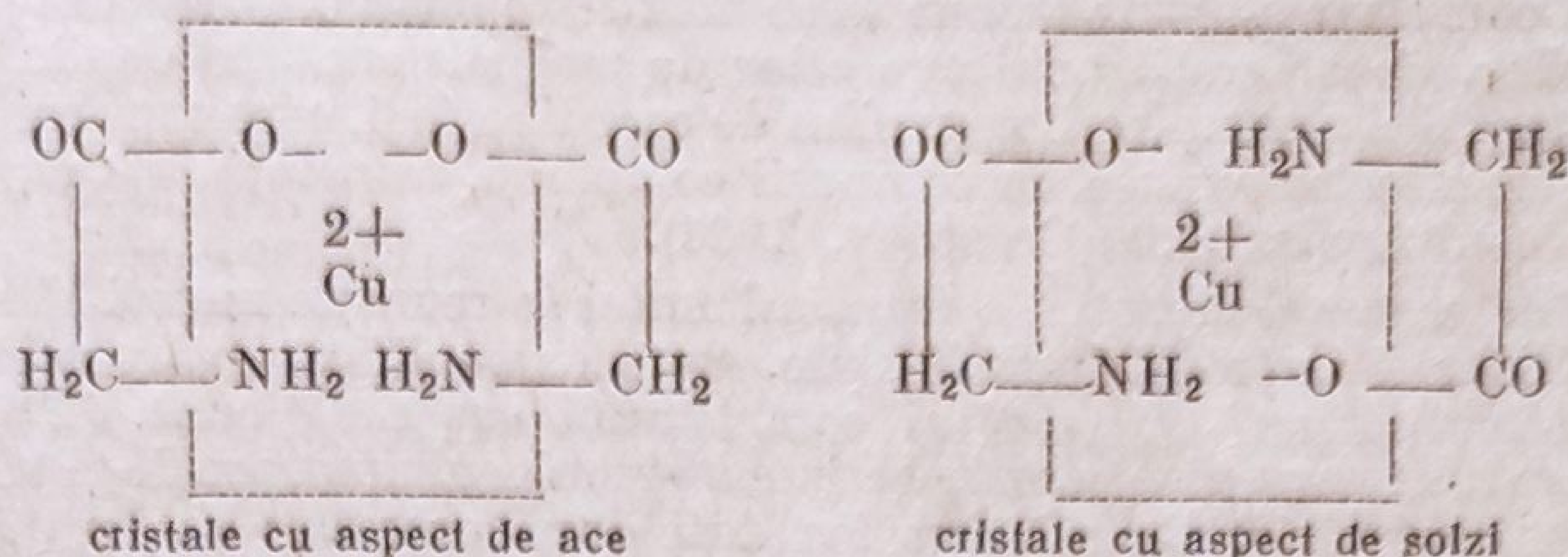
Fig. 429. — Schema isomeriei de reflexie.

de a forma compuşi complecşi cu amoniacul, este natural să admitem că deosebirile caracteristice dintre glicocolatul de cupru şi dintre acetatul lui (şi alte săruri) sunt condiţionate de apariţia unei legături complexe echivalente între Cu^{2+}şi aminogrupă. S'a arătat nu de mult (Grunberg şi Holbreich, 1941), că glicocolatul de cupru există sub forma atât cis cât şi trans, cărora le corespund schemele ce urmează la pag. 767 (linia punctată cuprinde atomii şi radicalii legaţi direct de cupru).

Complexul este caracterizat prin urmare prin cifra de coordinaţie 4, obişnuită pentru Cu la care două locuri sunt ocupate de oxigenii din grupele carboxilice, iar celelalte două de grupele aminice. Cât este de rezistentă o structură de acest fel ne-o arată faptul că din soluţia de glicocolat de cupru, hidrogenul sulfurat nu precipită cuprul.

După cum se vede din formulele de mai sus, pentru compuşii complecşi interni este caracteristică asocierea compusului de adiţie la atomul central concomitent prin cele două părţi componente ale lui (dintre care una are sarcină, iar cealaltă este neutră). Prin

acest fapt atomul central apare ca și cum ar fi fost absorbit în interiorul compusului de adiție; de aici rezultă însăși denumirea compușilor de tipul celor studiați. Unii dintre ei au o mare importanță în analiza chimică.



cristale cu aspect de ace — cristale cu aspect de solzi

41. Deoarece în sfera interioară există concomitent compuși de adiție diferiți prin caracterul lor chimic, chestiunea *stabilității* complecșilor neomogeni este incomparabil mai complicată decât în cazul celor omogeni. Cercetarea problemei întâmpină greutăți, întru cât rezistența relativă a legăturii dintre atomul central dat și unul sau altul din compușii de adiție, nu depinde aici numai de natura lor chimică proprie, ci și de întreaga structură a sferei interioare, adică de natura chimică a altor compuși de adiție cât și de poziția lor spațială în raport cu compusul studiat.

Cu toate că anexarea unor compuși de adiție identici prin natura lor chimică și care are loc în complexul omogen cu structură simetrică, poate fi însoțită de deformările locale ale păturii electronice a atomului central (vezi fig. 370), totuși, dipolii izolați ce apar în acest proces se compensează total între ei, iar câmpul de forță al atomului central rămâne în întregime uniform pe toate direcțiile de coordinație (*isotrop*). Altfel stă chestiunea complecșii neomogeni. Din cauza acțiunii reciproce de polarizare diferită dintre diverșii compuși de adiție și atomul central, dipolii izolați ce apar în acesta pot să nu se mai compenseze total, ci să dea un dipol oarecare, a cărui prezență va întări într'o direcție acțiunea sarcinii proprii a atomului central și o va slăbi în direcția inversă. De aceea câmpul de forță al atomului central în complexul neomogen nu este, în linii generale, la fel pentru diferite direcții (anisotrop). Se vede că, la o anumită structură a sferei interioare, o asemenea anisotropie a câmpului trebue să fie cu atât mai puternic redată, cu cât este mai mare deformabilitatea proprie a atomului central.

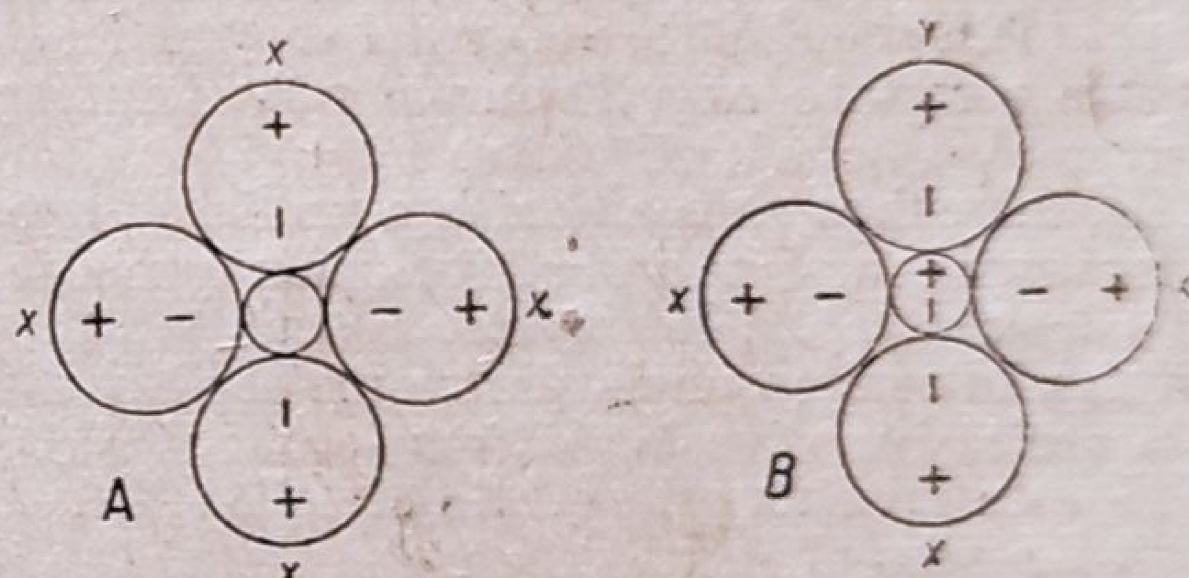


Fig. 430. — Schema trans-influenței.

42. Pentru a lămuri faptul în ce fel va influența o asemenea anisotropie a câmpului atomului central asupra stabilității părților componente a sferei interioare, să cercetăm cazul simplu al complexului cu cifra de coordinație 4 și poziția spațială sub formă de pătrat.

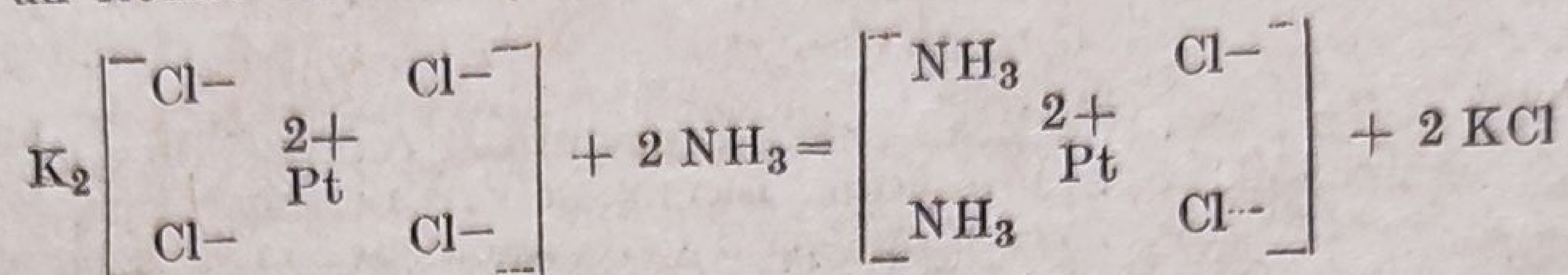
Dacă toți cei patru compuși de adiție sunt identici (*X* pe fig. 430 *A*), atunci în fiecare din ei sub acțiunea atomului central cu sarcină pozitivă este indus dipolul, ceea ce duce la o întărire echivalentă a legăturilor cu atomul central. In atomul central, dipolul rezultat nu apare, iar câmpul lui rămâne isotrop. Să admitem însă că vom înlocui unul dintre compușii inițiali de adiție prin compusul de adiție 4 (fig. 430 *B*). In urma unei înlocuiri de acest fel, în atomul central apare un dipol rezultant, cu atât mai mare cu cât se deosebește mai mult *Y* de *X* prin însușirile lui de polarizare și cu cât mai ușor se deformează atomul central. Dacă polarizarea reciprocă dintre *Y* și atomul central este mai mare decât dintre acesta și *X*, atunci acest dipol este orientat așa cum se arată pe fig. 430 *B*; dacă este mai mică, el va fi orientat invers. Se vede că în ambele cazuri câmpul atomului central devine anisotrop.

Anisotropia câmpului atomului central influențează diferit asupra rezistenței legăturilor dintre compușii de adiție *X* și atomul central. In timp ce ambii *X* așezați în poziția

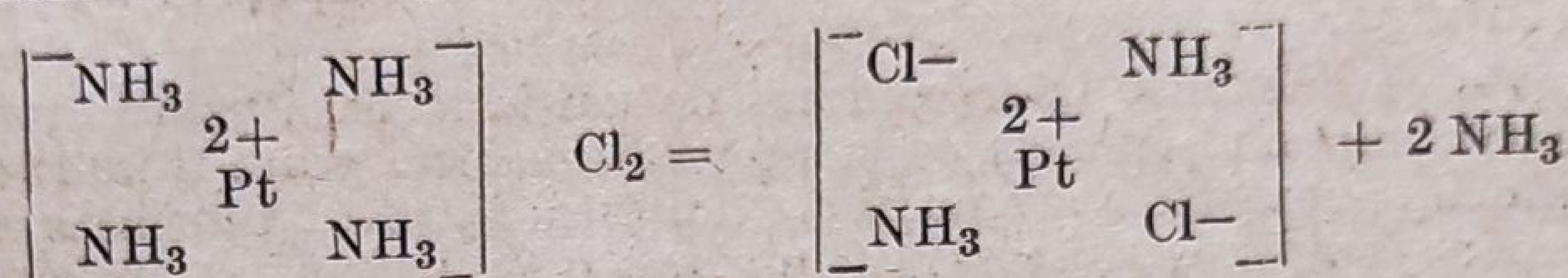
„cis" față de Y nu suportă practic nicio acțiune a anisotropiei, legătura cu atomul central situat în poziția „*trans*" față de compusul de adiție Y va fi sau slăbită (ca în fig. 430 *B*), sau dimpotrivă întărită. In acest fel influența unuia dintre compușii de adiție asupra solidității legăturii complexe a altuia trebue să se manifeste deosebit de brusc în cazul poziției „trans" a ambilor. Considerații analoage celor de mai sus sunt pe deplin aplicabile și la configurația octaedrică a complecșilor cu cifra de coordinație 6, care sunt cei mai răspândiți. Se pare că în sensul celor expuse, în compușii complecși, *transinfluența* reprezintă doar un caz special de contrapolarizare (Cerneaev, 1926).

43. Ținând seama de existența transinfluenței se reușește uneori să se explice fenomene care altfel ar fi cu totul inexplicabile. Spre exemplificare să cercetăm chimismul formării isomerilor „trans" și „cis" ai complexului sus menționat, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

După cum arată experiența, prin acțiunea amoniacului asupra $K_2[PtCl_4]$ se formează întotdeauna un isomer cis. Reacția are loc deci după schema:



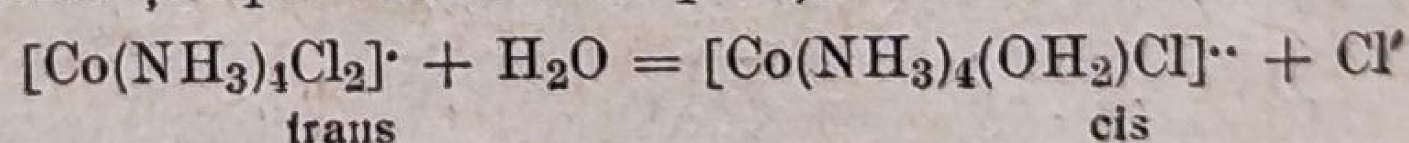
Pe de altă parte încălzirea $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ sau tratarea acesteia cu acizi duce întotdeauna la formarea isomerului trans după schema:



In acest fel, plecând dela ionul $[PtCl_4]^{2-}$, se poate obține numai isomerul „cis", iar dela ionul $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ numai isomerul „trans".

Din punctul de vedere al explicației de mai sus a transinfluenței (Necrasov, 1935), aceste rezultate experimentale pot fi interpretate în felul următor: deoarece acțiunea reciprocă a polarizării dintre Pt^{2+} și ionul de Cl^- trebue să fie mai puternică cu molecula NH_3, înlocuirea prin amoniac a unuia dintre Cl^- $[PtCl_4]^{2-}$, ducând ulterior la o *întărire* a legăturii complexe a Cl^-, situat într'o poziție *trans* față de cel pe care îl înlocuește. De aceea în *a doua* moleculă de amoniac înlocuește unul din Cl^- aflat față de acesta într'o poziție *cis*. Invers, înlocuirea uneia dintre moleculele de amoniac din $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ prin Cl^- va duce din aceleași motive la *slăbirea* legăturii NH_3, care ocupă o poziție trans. Drept rezultat, NH_3 este înlocuit prin cel de al doilea Cl^-, care în acest fel se situează într'o poziție *trans* față de primul.

44. După cum rezultă din cele expuse, prezența influenței „trans" complică la maximum cercetarea problemei referitoare la dependența solidității legăturii complexe de natura chimică a atomului central și a compușilor de adiție. Incercând să evaluăm această soliditate, în raport cu ușurința cu care compusul de adiție dat se desprinde din sfera interioară atunci când se desfășoară diferitele reacții de schimb, va trebui să ținem seama de asemenea și de natura chimică a compusului de adiție aflat în poziție trans față de acela înlocuit. Uneori influența acestuia se manifestă atât de categoric, încât chiar în momentul substituirii se produce o *restructurare* a sferei interioare. De exemplu, la hidratarea parțială a ionului complex $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot}$, la care ambii Cl se găsesc în poziție *trans*, produsul obținut conține clorul și apa exclusiv în poziție *cis*



$$\underset{\text{trans}}{[Co(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot}} + H_2O = \underset{\text{cis}}{[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]^{\cdot\cdot}} + Cl'$$

Studiul teoretic al fenomenelor de *isomerizare* a compușilor complecși arată că ele pot fi just interpretate pe baza polarizării și se supun regulilor simple generale (Necrasov, 1937).

45. Aprecierea solidității relative a unor legături complexe este posibilă până acum numai în sensul orientării și în linii foarte generale. In ceea ce privește importanța naturii atomului central, ionii cu pături cu 18 electroni, cât și necompletați, caracterizați printr'o acțiune de polarizare mult mai accentuată, sunt în condiții identice (sarcină, rază) atomi centrali mai tipici decât ionii cu 8 electroni. De exemplu, Tl^{3+} (1,05 Å) dă un șir întreg de

diferiţi acizi complecşi, în timp ce Y^{3+}(1,06 Å) nu formează deloc astfel de acizi. In acelaşi fel nu sunt cunoscuţi aproape deloc acizi complecşi pentru Ca^{2+}(1,06 Å) şi Sr^{2+} (1,27 Å), în timp ce pentru Cd^{2+} (1,03 Å) şi Pb^{2+}(1,32 Å) aceştia sunt destul de caracteristici.

Deformabilitatea proprie a atomilor centrali se manifestă diferit în funcţie de natura compuşilor de adiţie. Dacă aceştia se deformează greu rolul ei este de regulă mic. Dacă din contră, compuşii de adiţie se deformează uşor, deformabilitatea uşoară a atomului central duce la o puternică consolidare a legăturii complexe. Prin aceasta, diferenţa dintre atomii centrali cu 8 electroni, egali ca sarcină şi apropiaţi ca rază şi cei cu 18 electroni (cât şi cu pătura exterioară necompletată), se manifestă de obicei cu atât mai pronunţat, cu cât deformabilitatea compuşilor de adiţie e mai mare. De exemplu, fluorurile complexe de Zr^{4+}(0,87 Å, 8 electroni) şi Pb^{4+}(0,84 Å, 18 electroni) seamănă mai mult între ele decât iodurile complexe respective. Din aceeaşi cauză soliditatea legăturilor complexe cu compuşi de adiţie deformabili, în rândul atomilor centrali cu structura analoagă (adică în subgrupele din sistemul periodic) creşte de obicei, iar razele acestora se micşorează. Atunci însă când există compuşi de adiţie uşor deformabili, la atomii centrali cu 8 electroni intervine adesea o dependenţă inversă. De pildă, pe şirul $Zn^{2+}-Cd^{2+}-Hg^{2+}$ stabilirea fluorurilor complexe scade brusc, iar aceea a iodurilor complexe creşte tot atât de brusc.

46. In sensul celor mai sus expuse rezultă că stabilitatea legăturii ce depinde de natura compuşilor de adiţie nu poate fi cercetată decât odată cu examinarea naturii compoziţiei chimice a atomului central. Nu se poate afirma, de exemplu, că din seria ionilor F^-—Cl^-—Br^-—J^-(a căror deformabilitate creşte repede), legătura F^- sau J^- va fi în toate cazurile cea mai stabilă. Se poate mai curând deduce următoarea regulă: pe măsură ce deformabilitatea proprie a atomului central creşte, stabilitatea maximă a legăturii complecşilor se schimbă în această ordine dela F^- către J^-. Intr'adevăr, pentru atomii centrali greu deformabili (Al^{3+}, Si^{4+} etc.), cei mai stabili sunt complecşii fluorurilor, iar cei mai uşor deformabili (Hg^{2+}, Ag^{2+} etc.) sunt acei ai iodurilor.

Existenţa regularităţii de mai sus este determinată probabil de diferenţierea, în ambele cazuri relativă, a tensiunii electrostatice dintre atomii centrali şi compuşii de adiţie, precum şi dintre acţiunile lor polarizante (inclusiv efectul de dispersiune). La atomii centrali greu deformabili rolul principal îl deţine primul factor, din care cauză ionii cu acelaşi fel de sarcini electrice sunt mai puternici, iar atracţia se exercită asupra celui mai mic(F^-). Dimpotrivă, la atomii centrali uşor deformabili, rolul principal îl are acţiunea de polarizare reciprocă, care intervine în cazul compuşilor de adiţie mai uşor deformabili (J^-).

47. Un material interesant ne oferă cercetarea comparativă a proprietăţilor unor complecşi de acelaşi tip, derivaţi ai elementelor trivalente analoage seriei Co—Rh—Ir. Din cauza slăbirii treptate a disocierii acide a ionului $[E(NH_3)_5OH_2]^{\cdots}$ prin trecerea dela Co către Ir, rezultă că acţiunea polarizantă a atomului central din această serie *slăbeşte* de asemenea. Soliditatea legăturii complexului clorului în ionul $[E(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot}$ *creşte* însă la trecerea dela Co către Ir. Prin aceasta se confirmă *importanta deformabilităţii* proprii a atomilor centrali pentru soliditatea legăturilor studiate.

48. Dacă compusul de adiţie este un ion al acidului *oxigenat*, atunci adiţia lui la atomul central are de obicei loc prin oxigen. Legătura complexului va fi de data aceasta cu atât mai puternică, cu cât va fi mai mare acţiunea polarizantă dintre atomul central şi oxigen, adică cu cât va fi mai slab polarizat acesta de către atomul central al anionului însuşi. De aceea intrarea complecşilor în sfera interioară este mult mai caracteristică, de exemplu, pentru SO_4^{2-}şi CO_3^{2-}decât respectiv pentru ClO_4^-şi NO_3^- (rolul sarcinii din atomul central) sau pentru CrO_4^{2-} şi SO_3^{2-} faţă de SO_4^{2-}şi CO_3^{2-}(rolul volumului atomului central). Condiţii prielnice pentru formarea complecşilor sunt create în acest caz numai într'un anumit interval (destul de mare de altfel), de raporturi dintre forţa câmpului atomului central şi atomul nostru. Lipsa acestor raporturi pentru folosul ultimului duce la facilitarea eliminării compusului de adiţie din sfera interioară, în timp ce schimbarea lor în favoarea atomului central determină distrugerea compuşilor de adiţie şi desprinderea oxigenului care face legătura complexă şi care rămâne singur în sfera interioară.

49. In timp ce toţi ionii elementari pot fi socotiţi sferici, pentru compuşii de adiţie complecşi *forma* lor are o importanţă mare, care este strâns legată de tipul de structură. De exemplu ionul SO_4^{2-} este un tetraedru, la care în contact direct cu atomul central vine numai oxigenul care ocupă unul din unghiurile lui. Poziţia generală a ionului de SO_4^{2-}în sfera interioară corespunde deci unei piramide triunghiulare aşezate cu baza către exterior. Datorită acestui fapt, stratul cel mai apropiat de atomul central SO_4^{2-} nu ocupă

diferiți acizi complecși, în timp ce Y^{3+}(1,06 Å) nu formează deloc astfel de acizi. In același fel nu sunt cunoscuți aproape deloc acizi complecși pentru Ca^{2+}(1,06 Å) și Sr^{2+} (1,27 Å), în timp ce pentru Cd^{2+} (1,03 Å) și Pb^{2+}(1,32 Å) aceștia sunt destul de caracteristici.

Deformabilitatea proprie a atomilor centrali se manifestă diferit în funcție de natura compușilor de adiție. Dacă aceștia se deformează greu rolul ei este de regulă mic. Dacă din contră, compușii de adiție se deformează ușor, deformabilitatea ușoară a atomului central duce la o puternică consolidare a legăturii complexe. Prin aceasta, diferența dintre atomii centrali cu 8 electroni, egali ca sarcină și apropiați ca rază și cei cu 18 electroni (cât și cu pătura exterioară necompletată), se manifestă de obicei cu atât mai pronunțat, cu cât deformabilitatea compușilor de adiție e mai mare. De exemplu, fluorurile complexe de Zr^{4+}(0,87 Å, 8 electroni) și Pb^{4+}(0,84 Å, 18 electroni) seamănă mai mult între ele decât iodurile complexe respective. Din aceeași cauză soliditatea legăturilor complexe cu compuși de adiție deformabili, în rândul atomilor centrali cu structura analoagă (adică în subgrupele din sistemul periodic) crește de obicei, iar razele acestora se micșorează. Atunci însă când există compuși de adiție ușor deformabili, la atomii centrali cu 8 electroni intervine adesea o dependență inversă. De pildă, pe șirul $Zn^{2+}-Cd^{2+}-Hg^{2+}$ stabilirea fluorurilor complexe scade brusc, iar aceea a iodurilor complexe crește tot atât de brusc.

46. In sensul celor mai sus expuse rezultă că stabilitatea legăturii ce depinde de natura compușilor de adiție nu poate fi cercetată decât odată cu examinarea naturii compoziției chimice a atomului central. Nu se poate afirma, de exemplu, că din seria ionilor $F^- - Cl^- - Br^- - J^-$(a căror deformabilitate crește repede), legătura F^- sau J^- va fi în toate cazurile cea mai stabilă. Se poate mai curând deduce următoarea regulă : pe măsură ce deformabilitatea proprie a atomului central crește, stabilitatea maximă a legăturii complecșilor se schimbă în această ordine dela F^- către J^-. Intr'adevăr, pentru atomii centrali greu deformabili (Al^{3+}, Si^{4+} etc.), cei mai stabili sunt complecșii fluorurilor, iar cei mai ușor deformabili (Hg^{2+}, Ag^{2+} etc.) sunt acei ai iodurilor.

Existența regularității de mai sus este determinată probabil de diferențierea, în ambele cazuri relativă, a tensiunii electrostatice dintre atomii centrali și compușii de adiție, precum și dintre acțiunile lor polarizante (inclusiv efectul de dispersiune). La atomii centrali greu deformabili rolul principal îl deține primul factor, din care cauză ionii cu același fel de sarcini electrice sunt mai puternici, iar atracția se exercită asupra celui mai mic(F^-). Dimpotrivă, la atomii centrali ușor deformabili, rolul principal îl are acțiunea de polarizare reciprocă, care intervine în cazul compușilor de adiție mai ușor deformabili (J^-).

47. Un material interesant ne oferă cercetarea comparativă a proprietăților unor complecși de același tip, derivați ai elementelor trivalente analoage seriei Co—Rh—Ir. Din cauza slăbirii treptate a disocierii acide a ionului $[E(NH_3)_5OH_2]^{\cdots}$ prin trecerea dela Co către Ir, rezultă că acțiunea polarizantă a atomului central din această serie *slăbește* de asemenea. Soliditatea legăturii complexului clorului în ionul $[E(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot}$ *crește* însă la trecerea dela Co către Ir. Prin aceasta se confirmă *importanța deformabilității* proprii a atomilor centrali pentru soliditatea legăturilor studiate.

48. Dacă compusul de adiție este un ion al acidului *oxigenat*, atunci adiția lui la atomul central are de obicei loc prin oxigen. Legătura complexului va fi de data aceasta cu atât mai puternică, cu cât va fi mai mare acțiunea polarizantă dintre atomul central și oxigen, adică cu cât va fi mai slab polarizat acesta de către atomul central al anionului însuși. De aceea intrarea complecșilor în sfera interioară este mult mai caracteristică, de exemplu, pentru SO_4^{2-} și CO_3^{2-} decât respectiv pentru ClO_4^- și NO_3^- (rolul sarcinii din atomul central) sau pentru CrO_4^{2-} și SO_3^{2-} față de SO_4^{2-} și CO_9^{2-} (rolul volumului atomului central). Condiții prielnice pentru formarea complecșilor sunt create în acest caz numai într'un anumit interval (destul de mare de altfel), de raporturi dintre forța câmpului atomului central și atomul nostru. Lipsa acestor raporturi pentru folosul ultimului duce la facilitarea eliminării compusului de adiție din sfera interioară, în timp ce schimbarea lor în favoarea atomului central determină distrugerea compușilor de adiție și desprinderea oxigenului care face legătura complexă și care rămâne singur în sfera interioară.

49. In timp ce toți ionii elementari pot fi socotiți sferici, pentru compușii de adiție complecși *forma* lor are o importanță mare, care este strâns legată de tipul de structură. De exemplu ionul SO_4^{2-} este un tetraedru, la care în contact direct cu atomul central vine numai oxigenul care ocupă unul din unghiurile lui. Poziția generală a ionului de SO_4^{2-} în sfera interioară corespunde deci unei piramide triunghiulare așezate cu baza către exterior. Datorită acestui fapt, stratul cel mai apropiat de atomul central SO_4^{2-} nu ocupă

în realitate mai mult spaţiu decât ionul elementar de O^{2-}. Acele cazuri în care SO_4^{2-} ocupă două locuri de coordinaţie corespund probabil atragerii concomitente a doi oxigeni de către atomii centrali, aceştia fiind aşezaţi pe una din muchiile tetraedrului.

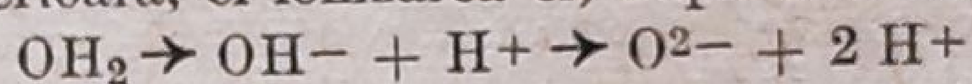
50. Prezenţa dipolului permanent în compusul de adiţie ionic măreşte rezistenţa legăturii lui cu atomul central cu atât mai mult, cu cât este mai mare deformabilitatea ultimului. Dintre ionii care intră în această categorie sunt OH^- şi CN^-. Primul se deosebeşte printr'o mărime mai accentuată a dipolului permanent pe o rază efectivă mai mică, iar cel de al doilea printr'o deformabilitate mai pronunţată. Se pare că pentru ambii este valabilă regula expusă mai sus în ceea ce priveşte ionii halogenilor : la atomii centrali mai greu deformabili, legătura este mai stabilă cu OH^-, la cei mai uşor deformabili cu CN^-.

Faptul că, la fixarea în sfera interioară a compuşilor de adiţie dipolari uşor deformabili, deformabilitatea proprie a atomului central este mai importantă decât acţiunea lor polarizantă, se constată, de exemplu, din creşterea bruscă a stabilităţii ionilor complecşi $[E(CN)_4]^{2-}$ din seria Zn^{2+} — Cd^{2+} — Hg^{2+}. De acest rol extrem de important este probabil legată creşterea stabilităţii valenţelor inferioare ale atomului central ce se observă foarte des la cianurile complexe, valenţe la care el este cel mai uşor deformabil. De exemplu Mo şi W, pentru care în general este caracteristică valenţa 6, pot fi oxidaţi cel mult până la valenţa 5, în compoziţia cianurilor complexe. Pentru unele elemente (de exemplu Mn), gradele cele mai joase de oxidare se cunosc doar sub forma cianurilor complexe ce rezultă din ele. Din acest punct de vedere prezintă un interes deosebit complecşii nu de mult obţinuţi pentru Ni (§ 1, 49) şi Pd (§ 2, 10), de tipul $K_4[E(CN)_4]$, care formal conţin un atom central zerovalent.

51. Dintre compuşii de adiţie *neutri* ce intră în sfera interioară, cel mai des întâlnim H_2O şi NH_3. Ambele aceste molecule se găsesc aproximativ una faţă de alta ca şi OH^- şi CN^-; apa este caracterizată printr'o valoare mare a dipolului şi un volum mai mic, iar amoniacul printr'o deformabilitate mai mare.

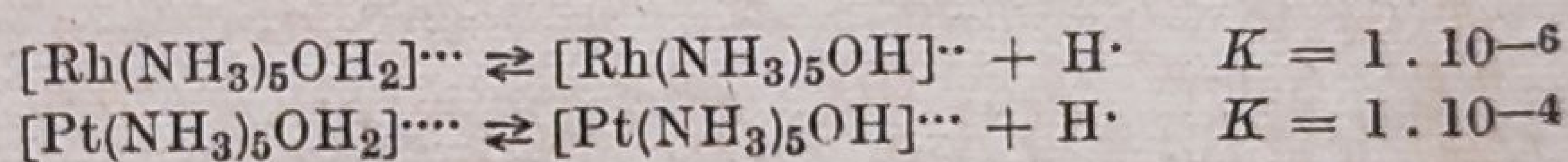
Tendinţa de a forma compuşi complecşi cu apa se accentuează pe măsura creşterii sarcinilor şi micşorării razei atomului central, iar structura păturii electronice exterioare a acestuia joacă doar un rol secundar. Aceasta rezultă din faptul că sărurile Ag^+ (1,13 Å) şi Tl^+ (1,49 Å) cristalizează în cea mai mare parte fără apă, adică se comportă sub acest aspect la fel ca şi sărurile de Na^+ (0,98 Å), K^+ (1,33 Å) şi Rb^+ (1,49 Å) ; sărurile de Ni^{2+} (0,78 Å) cristalizează de obicei cu acelaş număr de molecule de apă ca şi sărurile de Mg^{2+} (0,78 Å), etc. De aici rezultă că la o adiţie completă a apei de ionii de acest fel cu un câmp de forţă comparativ slab, rolul fundamental îl joacă *orientarea* moleculelor ei şi nu deformarea lor.

Printr'o sporire continuă a câmpului atomului central nu intervine în mod obişnuit o fixare a apei în sfera interioară, ci ionizarea ei, după schema



$$OH_2 \rightarrow OH^- + H^+ \rightarrow O^{2-} + 2\,H^+$$

Ca exemple pot servi ionii complecşi $[Rh(NH_3)_5OH_2]^{3+}$ şi $[Pt(NH_3)_5OH_2]^{4+}$, pentru care, în soluţii, are loc echilibrul următor (în dreapta sunt date valorile constantelor respective de disociere) :

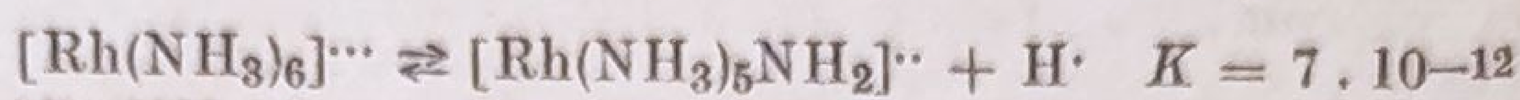


$$[Rh(NH_3)_5OH_2]^{\cdots} \rightleftarrows [Rh(NH_3)_5OH]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \qquad K = 1\,.\,10^{-6}$$
$$[Pt(NH_3)_5OH_2]^{\cdots\cdot} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5OH]^{\cdots} + H^{\cdot} \qquad K = 1\,.\,10^{-4}$$

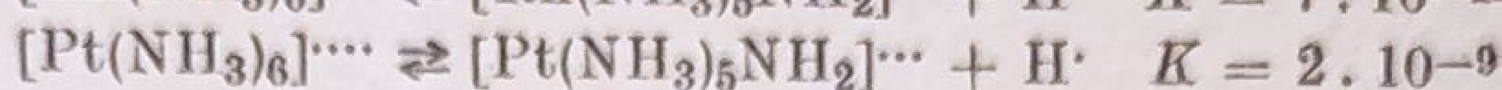
Ca atare anexarea complexă a apei apare din această cauză caracteristică doar pentru atomii centrali, la care forţa câmpului este dispusă într'un anumit interval (destul de mare de altfel). De exemplu, K^+ nu formează cristale hidratate deoarece forţa câmpului lui este prea mică, iar P^{5+} întru cât forţa câmpului lui este prea mare.

Spre deosebire de apă, a cărei soliditate ca adiţie se determină în special în *acţiunea de polarizare* a atomului central, la amoniac (ca şi la CN^-) aceasta are o importanţă mai mare, precum se vede din *deformabilitatea* lui. De aceea, structura păturii electronice exterioare a atomului central joacă în cazul de faţă un rol principal. Condiţiile cele mai prielnice pentru adiţia complexă a amoniacului, se crează prin combinarea acţiunii puternice de polarizare cu o deformabilitate relativ uşoară a atomului central, cum e cazul la majoritatea ionilor cu pături exterioare de 18 electroni şi la cele necompletate. Aici este însă posibilă apariţia ionilor complecşi extrem de stabili, ca de exemplu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, în care amoniacul nu se desprinde nici prin tratarea sărurilor lui cu acizi concentraţi puternici. Ionizarea, sub acţiunea câmpului de forţă a atomului central (după schema $NH_3 \rightarrow NH_2^- + H^+$ etc.) este mult mai puţin caracteristică pentru amoniac decât pentru apă şi are loc mult

mai rar (în special la reacția NH_3 cu ionii de Hg^{2+} și Au^{3+}). Ca exemple studiate cantitativ pot servi următoarele date (Grunberg și Fayerman, 1931)



$$[Rh(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows [Rh(NH_3)_5NH_2]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \quad K = 7 \,.\, 10^{-12}$$



$$[Pt(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{\cdot\cdot\cdot} + H^{\cdot} \quad K = 2 \,.\, 10^{-9}$$

Creșterea puternică a constantei de disociere la trecerea dela primul cation la al doilea este determinată nu numai de creșterea sarcinii pozitive a atomului central, ci și de ionul complex în întregime, ceea ce împiedecă pătrunderea ionului de H^+ odată desprins. Deși în comparație cu rolul sarcinii atomului central însuși, acest efect are o importanță secundară, totuși influența lui se manifestă în toate celelalte cazuri analoage de disociere acidă a *cationului* complex (de exemplu la ionizarea moleculei de apă care se află în sfera interioară). Dimpotrivă, la disocierea acidă a *anionului*, creșterea sarcinii negative este însoțită de micșorarea valorilor constantelor respective, deoarece asocierea inversă a ionului de H^+ odată desprins este în acest caz ușurată.

Din compararea datelor pentru ionizarea apei și a amoniacului sub acțiunea câmpului de forță a acelorași atomi centrali, decurge faptul că raportul dintre constantele respective reprezintă aproximativ 10^5. Deoarece constanta de disociere a apei este egală cu 2.10^{-16}, constanta disocierii *acide* a NH_3 într'o soluție apoasă (după schema $NH_3 \rightleftarrows NH'_2 + H^{\cdot}$) trebue să aibă o valoare infimă de ordinul 10^{-21}.

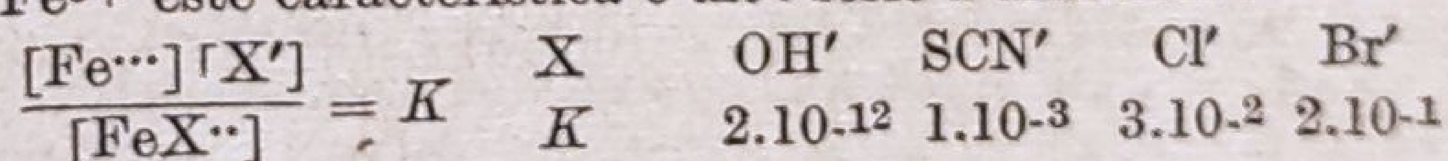
Deoarece avem de a face de obicei cu compuși complecși în soluții apoase, reacția de înlocuire care se întâlnește cel mai des în sfera interioară este *hidratarea* acestora. Hidratarea decurge lent, iar poziția echilibrului și viteza procesului pot servi până la un anumit grad ca o măsură a existenței relative a legăturii dintre compusul de adiție supus înlocuirii prin apă și atomul central dat. Știm, de exemplu, că în complexul $[Co(NH_3)_3 X_3]$, unde $X = NO_2^-$, Cl^- sau NO_3^-, primul dintre aceste resturi acide, la fel ca și NH_3, nu este înlocuit prin apă, cel de al doilea în aceleași condiții este înlocuit numai parțial, iar cel de al treilea în întregime; deci se poate spune că NH_3 și NH_2^- sunt legați mai solid cu Co^{3+} decât Cl^-, iar ultimul este legat mai solid decât NO_3^-.

52. In unele cazuri asemenea serii de compuși de adiție, după soliditatea efectivă a legăturii complexe (în soluții apoase), s'au stabilit mai detailat. Astfel, pentru Pt^{2+} în calitate de atom central, se obține următorul șir de anioni monovalenți (Grunberg și Reacicov, 1935):



$$NO_3^- \ll OH^- < Cl^- < Br^- < SCN^- < J^-.$$

53. Pentru Fe^{3+} este caracteristică o altă serie a anionilor:



$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][X']}{[FeX^{\cdot\cdot}]} = K$$

X	OH′	SCN′	Cl′	Br′
K	2.10^{-12}	1.10^{-3}	3.10^{-2}	2.10^{-1}

Valorile de mai sus se referă la soluții infinit de diluate (adică sunt calculate prin extrapolarea rezultatelor față de $\mu = 0$, obținute la diferitele mărimi ale forței ionilor). Ele arată că soliditatea legăturii ionului OH′ cu fierul trivalent este incomparabil mai mare decât a altor anioni enumerați. Valoarea constantei analoage pentru ionul $FeF^{\cdot\cdot}$ este egală cu $5 \,.\, 10^{-6}$ (Babco și Kleiner, 1946).

Practic întâlnim cel mai des înlocuirea reciprocă a NH_3 și H_2O care se desfășoară după schema sumară generală:



$$[E(NH_3)x] + x\, H_2O \rightleftarrows [E(OH_2)x] + x\, NH_3$$

In funcție de poziția echilibrului acestui sistem se observă stabilitatea mai mare sau mai mică a amoniacaților în soluție cu apa. Faptul că stabilitatea este diferită pentru unii compuși complecși este folosit în chimia analitică.

După cum ne arată experienţa, prezenţa amoniacaţilor stabili în soluţii apoase este specifică relativ numai pentru puţini atomi centrali a căror trăsătură caracteristică este manifestarea acţiunii puternic polarizante odată cu o deformabilitate proprie uşoară. Dintre ionii cei mai obişnuiţi intră în această categorie în primul rând Ag^{+}, Cu^{+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} şi Co^{3+} (totuşi amoniacaţii de Cu^{+}, Fe^{2+} şi Co^{2+} sunt stabili numai în absenţa oxidanţilor printre care şi oxigenul din aer). Marea stabilitate a legăturii complexe a amoniacului în comparaţie cu apa este tipică pentru ionii cu raze relativ mici şi pături cu 18 electroni sau cu structura păturii exterioare necompletată.

54. După cum s'a arătat mai înainte (IX, § 2, 8), caracteristica cantitativă a stabilităţii sferei interioare în soluţie apoasă este dată prin valoarea *constantei de nestabilitate* a complexului respectiv. Această mărime evaluează just numai stabilitatea *sumară* a sferei interioare, dar nu reflectă echilibrul real al hidratării. In realitate, poziţia sferei interioare la complecşii oarecum stabili nu suportă deodată o schimbare totală. Dimpotrivă, ea se desfăşoară totdeauna în stadii diferite şi este reversibilă, adică analoagă cu disocierea electrolitică a acizilor polibazici.

Teoria echilibrului în soluţiile amoniacaţilor complecşi a fost elaborată de Bjerum (1941). La baza ei stă următoarea ecuaţie generală pentru constantele succesive de nestabilitate :

$$K_n = \frac{[E(NH_3)_{n-1}]\,[NH_3]}{[E(NH_3)_n]}.$$

Unele valori numerice pentru K sunt date în tabela de mai jos :

E \ n	1	2	3	4	5	6
Co^{3+}	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Cu^{2+}	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$		
Ag^{+}	$6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$				
Ni^{2+}	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-1}$
Cd^{2+}	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	2,1	46
Co^{2+}	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$	4,2
Mg^{2+}	0,6	1,4	2,6	5,0	9,9	20

După cum se vede din această tabelă, folosirea valorilor K_n ne dă în primul rând posibilitatea de a compara stabilitatea amoniacaţilor complecşi, care au diferite cifre de coordinaţie (de exemplu Co, Cu şi Ag) cu valorile n comune pentru ele. Odată cu creşterea acestora, deci cu creşterea numărului de molecule de amoniac existente în sfera interioară, probabilitatea desprinderii creşte de asemenea (urcarea valorilor K_n). Totuşi la argint are loc o situaţie inversă : când există două molecule de amoniac, în sfera interioară, disocierea NH_3 se efectuează mai greu decât atunci când există una singură. Rezultate interesante se obţin prin compararea variaţiei K_n pentru diferiţi atomi centrali. De exemplu, soliditatea legăturii la primele patru molecule de amoniac în complecşii Ni şi Cd este aproape aceeaşi, dar la următorii doi ea este foarte diferită. Precum se ştie, pentru nichelul din complecşii amoniacali este caracteristică cifra de coordinaţie 6, iar pentru cadmiu 4. Magneziul dă în general amoniacaţi foarte nestabili, dar cifra lor de coordinaţie este 6 şi e mai caracteristică decât pentru cadmiu.

Analog cu cazul amoniacaţilor putem studia şi combinările complexe cu ionii compuşilor de adiţie. De exemplu, pentru complexul rodanaţilor Fe^{3+} s'au găsit următoarele valori ale constantelor succesive de nestabilitate (Babco, 1946) :

n	1	2	3	4	5
K_n	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,95

55. La ionii centrali cu câmpuri diferite relativ slabe, la care rolul preponderent îl joacă *orientarea* compusului de adiţie anexat, valoarea de bază pentru soliditatea legăturii o are *mărimea* dipolului său constant. De aceea legătura complexului cu apa este în astfel de cazuri mai solidă decât aceea cu amoniacul, precum, de exemplu, se poate vedea din datele indicate mai jos pentru sărurile litiului:

Temperatura de formare (din săruri solide şi compuşi de adiţie gazoşi)	*Presiunea vaporilor compusului de adiţie* (la + 77°)
$LiBr + 2\,H_2O = LiBr \cdot 2\,H_2O + 30$ kcal	$LiJ \,.\, 2\,H_2O \rightleftarrows LiJ \cdot H_2O + H_2O$ 4,5 mm
$LiBr + 2\,NH_3 = LiBr \cdot 2\,NH_3 + 26$ kcal	$LiJ \,.\, 2\,NH_3 \rightleftarrows LiJ \cdot NH_3 + NH_3$ 20 mm

Pe măsura creşterii acţiunii polarizante a atomului central (şi în special a deformabilităţii lui proprii), o valoare din ce în ce mai mare începe să o capete deformabilitatea compusului de adiţie. Deoarece la amoniac aceasta este mult mai mare, dipolul *indus* ce apare prin pulverizare, va fi mai mare decât la apă. Prin însumarea dipolului constant cu cel indus se obţine un dipol *rezultant* a cărui valoarea redă la bază soliditatea legăturii electrostatice a compusului de adiţie neutru cu atomul central dat. Din cele expuse mai sus rezultă că în cazul atomilor centrali care polarizează slab, fiind greu deformabili (de exemplu Ca^{2+}), mărimea dipolului rezultant trebue să fie mai mare pentru apă, iar când atomii centrali polarizează mai puternic şi sunt mai uşor deformabili (de exemplu Cd^{2+}) mărimea dipolului rezultant este mai mică pentru amoniac.

Cât de mare este valoarea deformabilităţii proprii a atomului central se vede din rezultatele calcului teoretic aproximativ al energiei asocierii complexe dintre H_2O şi NH_3 cu ionul Ag^+, făcând abstracţie de (A) şi ţinând seama de (B) şi de deformabilitatea ultimului:

Reacţia	*A*	*B*
$Ag^+ + OH_2 = [Ag \cdot OH_2]^+$ . . .	+ 41,5	+ 47,5 kcal
$Ag^+ + NH_3 = [Ag \cdot NH_3]^+$ . . .	+ 40	+ 49 „

Precum se vede din aceste date, în lipsa deformabilităţii proprii a Ag^+, ar fi trebuit ca legătura acestuia cu apa să fie mai trainică, în realitate însă e mai solidă legătura cu amoniacul. Trebue să constatăm că acest calcul se face fără a se ţine sema de acţiunea de dispersiune, care de asemenea trebue să fie mai mare în cazul amoniacului.

Din cele expuse mai sus rezultă că acceptând noţiunile de polarizare din punct de vedere teoretic, putem lămuri destul de bine însuşirile compuşilor complecşi şi felul cum se desfăşoară reacţiile sub aceste auspicii. Totuşi ni se pun o serie întreagă de probleme, care nu par rezolvabile numai pe baza acestor concepţii. De exemplu, prin toate caracteristicele lor (sarcini, raze, structura păturilor electronice exterioare) ionii de Fe^{3+} şi Co^{3+} sunt foarte apropiaţi unii de alţii. Cu toate acestea, în însuşirile unora dintre compuşi se observă diferenţieri categorice. Astfel, la Co^{3+}, amoniacaţii sunt mult mai stabili decât hidraţii; la Fe^{3+} situaţia este tocmai inversă, etc. Cu toate aceste incertitudini parţiale teoriile de polarizare nu îşi pierd valoarea lor ca fir conducător în studierea însuşirilor compuşilor anorganici, deoarece în stadiul actual de desvoltare a ştiinţei ele ne dau norme de sistematizare şi înţelegere mai cuprinzătoare decât oricare alte interpretări ale faptelor.

XV. LEGEA PERIODICA, CA BAZA A SISTEMATICII CHIMICE

Comparând însuşirile diferitelor elemente chimice, vom vedea că în marea lor majoritate ele reprezintă o funcţie *periodică* a sarcinii pozitive a nucleului şi că numai o mică parte din ele depind de funcţiuni *lineare*. După cum se vede din fig. 431, frecvenţele oscilaţiilor razelor Röntgen caracteristice

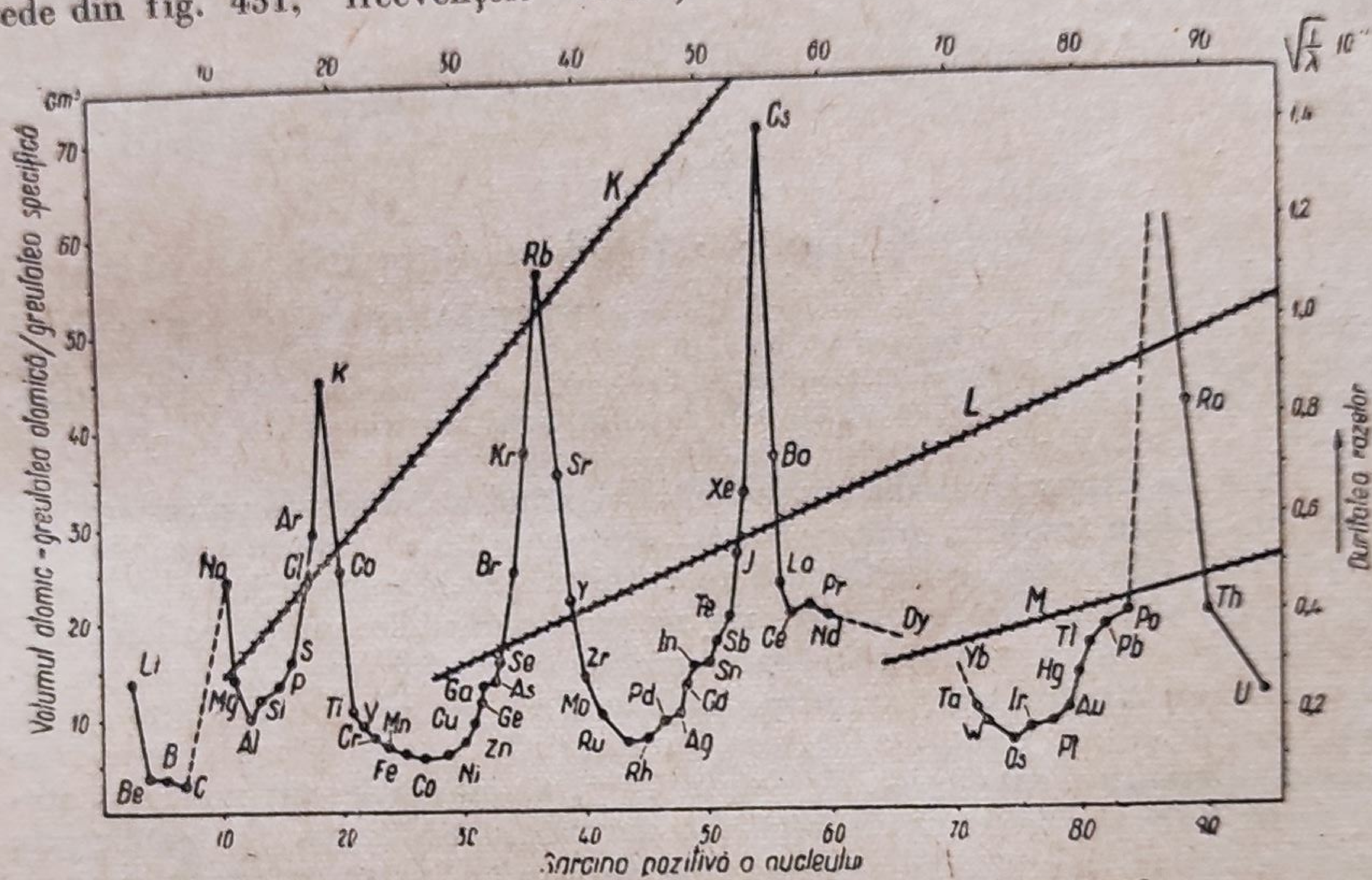


Fig. 431. – Insuşirile periodice şi neperiodice ale elementelor.

elementelor variază în special linear (în funcţie de duritatea lor şi care corespunde liniilor K, L şi M).

Un exemplu potrivit de funcţie periodică bine exprimată îl dau *volumele atomice*, adică volumele ocupate de atomii-gram ai elementelor în stare solidă.

Caracterul linear al funcţiei pentru frecvenţele oscilaţiilor este determinat de faptul că acestea sunt condiţionate direct de mărimea sarcinii pozitive a *nucleului*. Dimpotrivă, însuşirile ce variază periodic sunt în legătură cu părţile exterioare ale atomului, adică cu repartiţia spaţială a electronilor din jurul nucleului. Esenţa fundamentală a legii periodicităţii constă în aceea că

desvoltarea succesivă a structurilor atomice se desfăşoară odată cu repetarea periodică a formaţiilor electronice asemănătoare, desvoltare care progresează pe măsura creşterii sarcinii pozitive a nucleului (deci şi a numărului electronilor exteriori). De aceea toate însuşirile legate de repartiţia electronilor în atomi trebue să varieze de asemenea periodic, fapt care se şi observă în special la volumele atomice.

Deoarece pe şirul elementelor *analoage* structurile electronice sunt asemănătoare, *nu însă identice*, la treceri de acest fel prin fiecare şir nu se observă o simplă repetare a însuşirilor, ci o variaţie mai mare sau mai mică, *bine determinată* într'o direcţie oarecare. Aceasta se datoreşte îndeosebi creşterii *razelor* elementelor analoage pe măsură ce sporeşte numărul straturilor electronice ce le conţin.

§ 1. **Elementele.** Una dintre caracteristicele cele mai importante ale elementelor este, din punct de vedere practic, răspândirea lor în natură. Mai jos sunt comparate cifrele procentelor atomice pentru elementele cele mai răspândite în scoarţa terestră.

1. **O**	52,32	4. **Al**	5,53	7. **Ca**	1,48	10. **Ti**	0,22	13. **N**	0,03
2. **H**	16,95	5. **Na**	1,95	8. **Mg**	1,39	11. **C**	0,14	14. **Mn**	0,03
3. **Si**	16,67	6. **Fe**	1,50	9. **K**	1,08	12. **P**	0,04	15. **S**	0,03

După cum rezultă din datele de mai sus, din numărul total al atomilor ce compun scoarţa terestră (toate trei învelişurile — atmosfera, hidrosfera şi litosfera), 99,4% se repartizează la numai 15 elemente, celelalte totalizând doar 0,6%. Este interesant de notat faptul că elementele cele mai răspândite în natură sunt caracterizate prin sarcini pozitive relativ mici ale nucleelor.

1. Studiul compoziţiei chimice a părţii inferioare a *atmosferei*, care se află în legătură directă cu partea superioară a litosferei, nu întâmpină prea mari greutăţi, deoarece conţinutul ei în elemente, luate separat, este practic acelaşi pe toată întinderea globului pământesc. De asemenea se poate determina relativ uşor cantitatea elementelor ce există în masele de apă ale suprafeţei terestre (*hidrosfera*).

Pentru scoarţa terestră solidă (*litosfera*) o astfel de evaluare este mult îngreunată de extraordinara varietate a mineralelor, precum şi de neuniformitatea repartiţiei lor. Un factor important îl constitue de asemenea şi imposibilitatea de a pătrunde mai adânc în scoarţa terestră din cauza regimului caloric predominant: La fiecare 100 m temperatura creşte în medie cu 3°. Datorită în parte şi acestui fapt, adâncimea maximă a unei mine săpată artificial, reprezintă actualmente numai 2,5 km, iar o gaură de foraj 4,5 km.

Totuşi, în astfel de cazuri, însăşi natura vine în ajutorul omului până la un anumit punct. Datorită deplasărilor geologice care au desvoltat straturile interioare ale litosferei, aceasta a ajuns să fie cercetată până la o adâncime de 16 km. Evaluarea aproximativă a repartiţiei relative a diferitelor roce, ca şi rezultatele câtorva mii de analize chimice, a îngăduit într'o anumită măsură, clarificarea compoziţiei chimice medii a litosferei. Ţinând în acelaşi timp seama şi de compoziţia hidrosferei şi atmosferei, geochimia (acea parte din chimie care se ocupă cu studiul scoarţei terestre), schiţează actualmente (fig. 432) următoarea ordine a răspândirii aproximative a elementelor (ca ordonată serveşte *logaritmul* procentelor atomice). După cum se vede din această figură, răspândirea relativă a elementelor în scoarţa terestră, deşi foarte complicată, reprezintă totuşi, în mod categoric, o funcţie periodică a sarcinii pozitive a nucleului.

2. Astăzi se poate principial considera ca stabilit faptul că *toate elementele chimice sunt prezente în toate mineralele*. Totuşi conţinutul majorităţii acestora, în fiecare fragment în parte, este atât de mic, încât poate fi stabilit numai prin cercetări speciale. In

desfășurarea practică a analizelor de roce, astfel de „urme" nu intră în considerație. Aceasta se referă la evaluarea elementelor celor mai risipite (ele sunt subevaluate).

3. Dintre elementele cuprinse în scoarța terestră, *organismul omenesc* (X, § 2, 40) conține un număr mic, după cum se poate vedea din comparația de mai jos, care arată conținutul în procente și în greutate:

Elementul . .	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti	Cl	P	C	S	N
Scoarța terestră	49,5	25,7	7,5	4,7	3,39	2,63	2,40	1,93	0.87	0,58	0,19	0,12	0,08	0,06	0,03
Organismul omenesc . .	65,04	<0,01	<0,001	<0,1	1,4	0,26	0,27	<0,1	10,05	0,001	0,25	0,8	18,25	0,21	2,65

Față de compoziția medie a scoarței terestre, procentul din organismul omenesc este mai mare numai în ce privește C, N, H, P, S, O, Cl și în afară de aceasta și în J și Br.

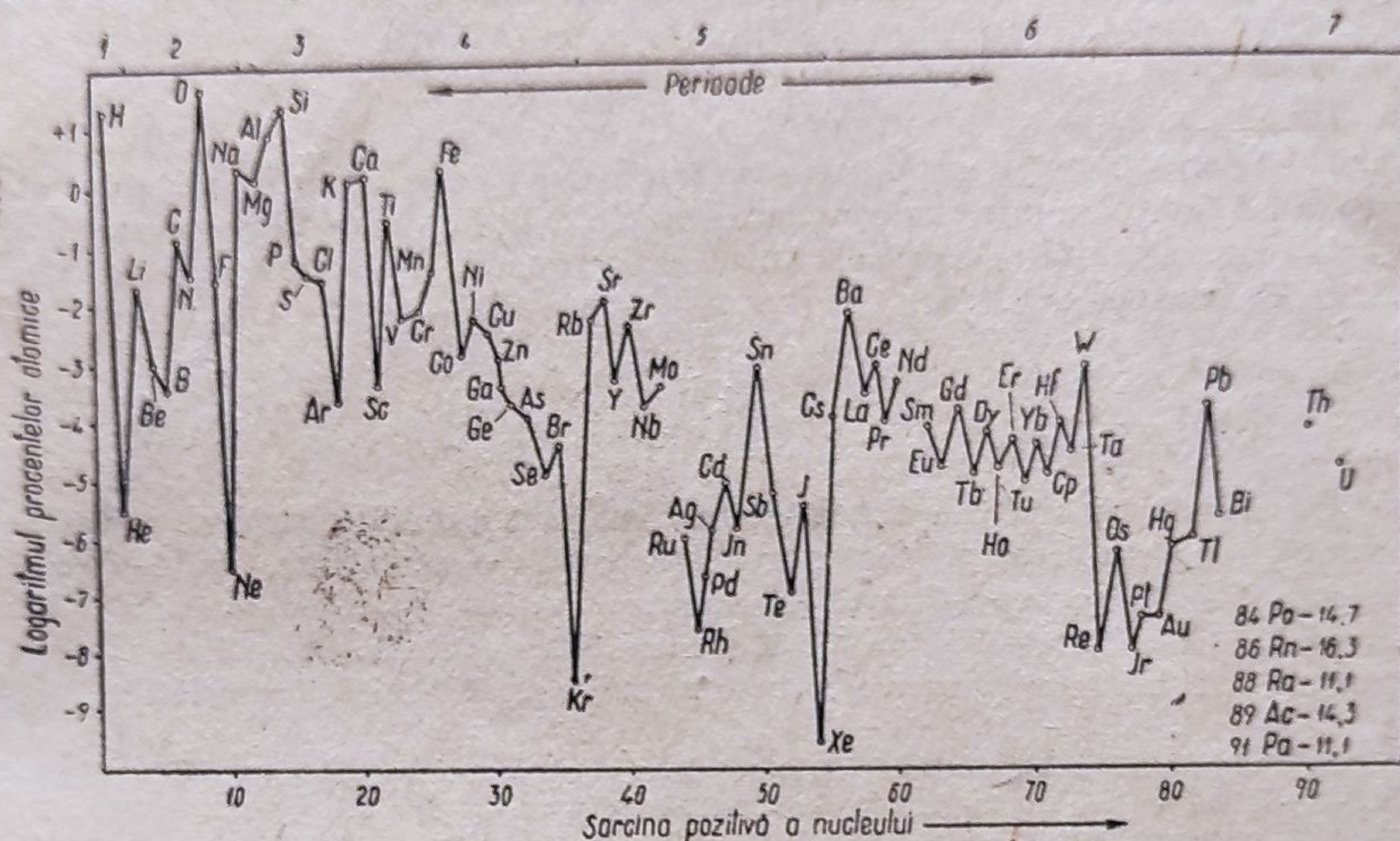


Fig. 432. — Răspândirea elementelor în scoarța pământului.

Este interesant că aproape toate aceste elemente dispun de sarcini pozitive ale nucleelor relativ mici și au un caracter metaloidic mai mult sau mai puțin pronunțat.

4. Deși repartiția elementelor în adâncurile globului pământesc nu este încă cunoscută decât până la 16 km, totuși structura interioară și compoziția pământului se pot aproximativ determina pe temeiul unor date luate din domeniile cele mai diferite. De exemplu, la o greutate specifică medie de 2,7 a stratului celui mai exterior al scoarței terestre, greutatea specifică a pământului în întregime reprezintă, după datele astronomice: 5,5. De aici rezultă că în interiorul pământului trebue să predomine substanțe cu o greutate specifică mai mare decât la suprafața lui.

Caracterul împrăștierii undelor seismice desvălue prezența câtorva zone sferice în globul pământesc, caracterizate prin greutăți specifice diferite și deci printr'o compoziție variată. După aceste date ne putem imagina structura pământului în felul arătat în fig. 433. Sub stratul atmosferei *I*, pe o adâncime de circa 120 km, se întinde zona *II* cu greutatea specifică medie 2,8. Apoi până la 1200 km adâncime zona *III* cu greutatea specifică 3,6...,4 mai departe până la 2900 km zona *IV* cu greutatea specifică 5...6 și în fine până în centrul pământului (6370 km dela suprafață), zona *V* cu greutatea specifică de aproximativ 8.

Compoziția chimică a acestor zone poate fi apreciată ca o orientare pe baza considerentelor legate de procesul formării globului pământesc pe de o parte și pe de alta pe baza datelor analizei chimice a meteoriților (XIV, § 1, 1).

Foarte verosimil este ca zonele *II* și *III* să fie compuse din diferite roce silicioase (*II* în special din silicați de aluminiu, *III* din silicați de magneziu), din amestecuri de oxizi și sulfuri de fier și alte metale grele, în partea centrală a pământului, în *V* fiind concentrate metale libere grele cu conținut preponderent de fier și în parte nichel.

Repartizarea preponderentă în aceste zone a elementelor chimice izolate (Goldschmidt, 1927) e arătată în figura de mai sus. După cum se vede această repartizare are un caracter *periodic* vădit.

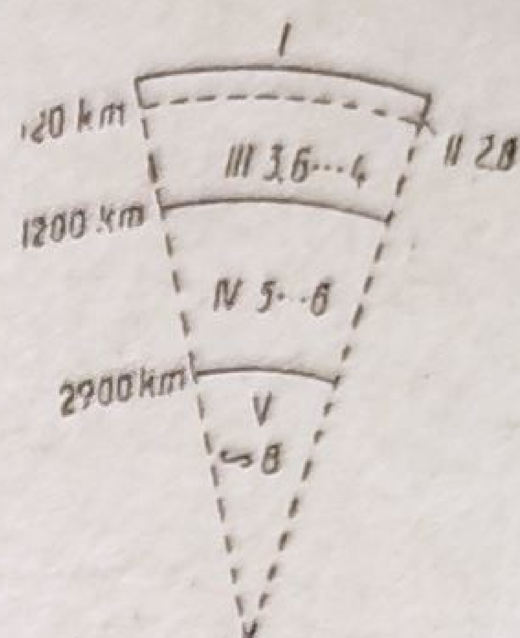


Fig. 433. — Schema structurii globului pământesc.

In timp ce pentru majoritatea elementelor este caracteristică, în condiții obișnuite, existența unei singure substanțe simple, altele sunt caracterizate prin *alotropie* (II. § 4). Aceasta poate fi în general determinată atât de diferența dintre structurile cristaline (de exemplu grafitul și diamantul) cât și de numărul diferit de atomi ai moleculelor (de exemplu oxigenul și ozonul). In ambele cazuri substanțele simple corespunzătoare arată însușiri mai mult sau mai puțin deosebite unele de altele. In expunerea ce urmează vom lua în considerare numai modificările obișnuite ale elementelor.

5. Un caz cu totul special de alotropie are loc la *hidrogen*. In condiții obișnuite acesta constă dintr'un amestec stabil (în echilibru) de trei părți *ortohidrogen* și o parte *parahidrogen*. Ambele stări din amestec au una și aceeași compoziție, corespunzătoare formulei H_2 și (mai ales din punct de vedere practic) insușiri chimice identice; ele se deosebesc

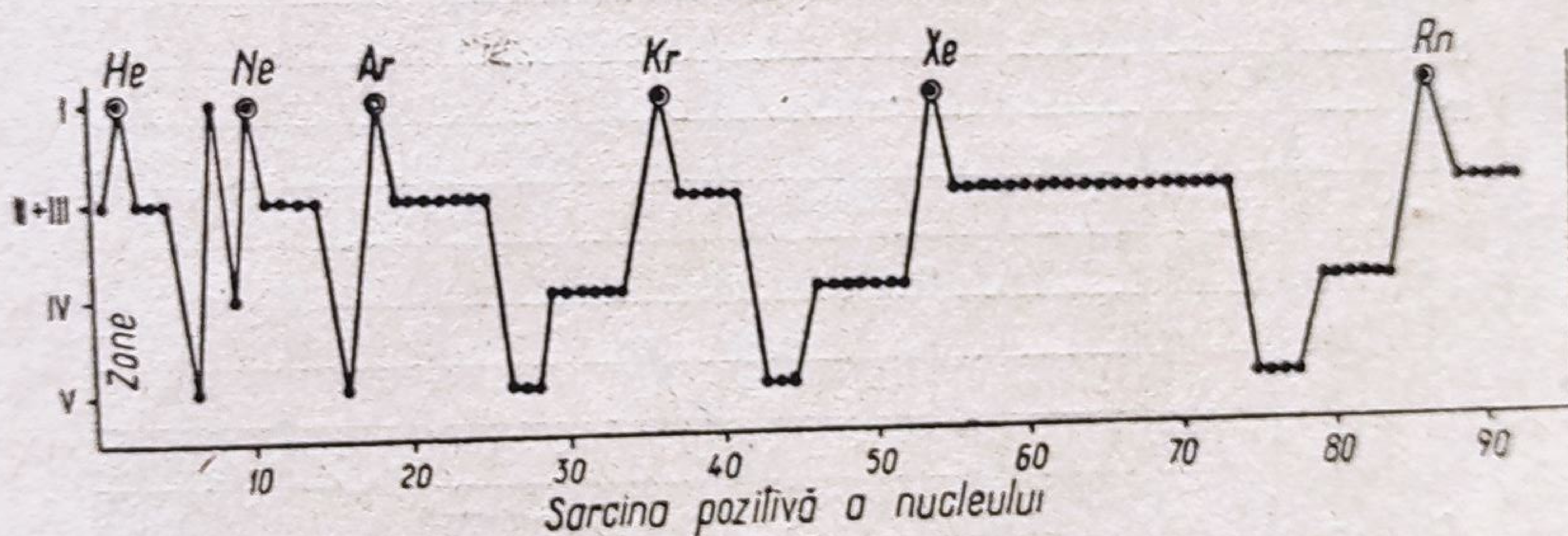


Fig. 434. — Conținutul preponderent al elementelor din globul pământesc.

însă în unele însușiri fizice. Astfel, punctele lor de fuziune (în scara absolută) se găsesc la 13,83° respectiv 13,95°, iar punctele de fierbere (sub 760 mm presiune) la 20,26° respectiv 20,39°. O deosebire mai esențială se observă în ceea ce privește căldura specifică și conductibilitatea calorică, a căror măsurare poate servi la determinarea conținutului fiecărei forme în amestecul respectiv. După cum se vede din fig. 435,compoziția amestecului variază la temperaturile scăzute în favoarea parahidrogenului. Totuși un echilibru se stabilește, mai încet sau mai repede, în prezența unor catalizatori (exemplu, negrul de platină).

Existența ambelor forme alotropice ale hidrogenului este în legătură cu caracterul diferit al rotației proprii a protonilor ce intră în compoziția moleculelor de H_2. Se presupune că la ortohidrogen aceștia se rotesc în jurul axei lor într'o anumită direcție, iar la parahidrogen în direcție opusă. Un asemenea „spin" al nucleelor de hidrogen este prin caracterul lui identic cu spinul electronilor, fiind însoțit de asemenea și de prezența câmpurilor magnetice. Acestea însă sunt mult mai slabe decât cele ce apar la spinul electronic.

6. Un caz cu totul deosebit de caracteristic avem la *heliu*. Prin răcire până la — 271°, heliul *lichid* trece din forma sa obişnuită (aşa numitul heliul I) într'o altă formă (aşa numitul heliul II). In timp ce heliul I, prin însuşirile lui, este asemănător celorlalte gaze lichefiate, heliul II are însuşiri cu totul deosebite în unele privinţe. Astfel, el dispune de o suprafluiditate (Capiţa, 1938), adică manifestă practic o lipsă totală de viscozitate, iar conductibilitatea lui termică este mult mai mare decât chiar aceea a argintului. Teoria însuşirilor speciale ale heliului II a fost elaborată de Landau (1941).

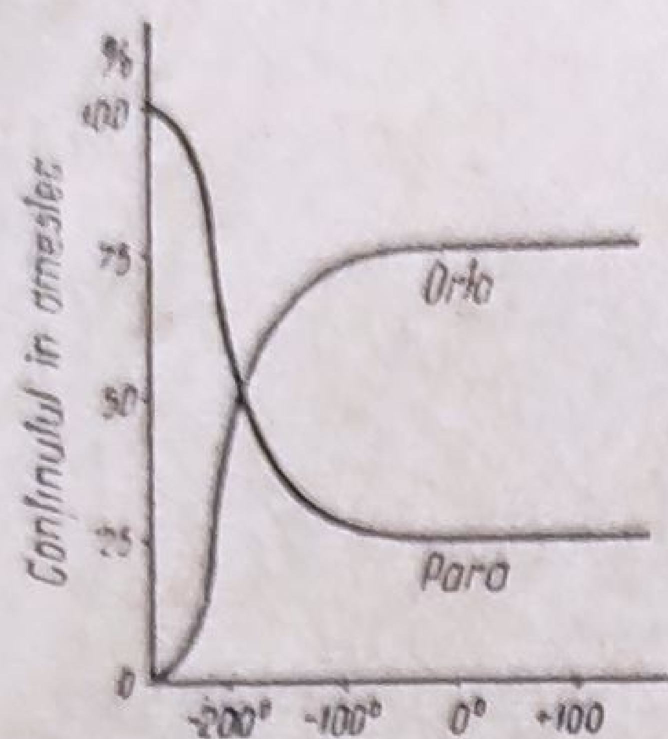


Fig. 435. — Echilibrul modificărilor alotropice ale hidrogenului.

In condiţii obişnuite, se găsesc în stare gazoasă numai H, N, O, F, Cl şi gazele inerte adică elementele situate în partea dreaptă de sus a sistemului. Lichide, în condiţiile obişnuite, sunt Br şi Hg. Printr'o încălzire uşoară se poate menţine în stare lichidă şi Cs (temperatura de fuziune +28°) precum şi Ga (+ 30°). Toate celelalte elemente sunt solide în condiţii obişnuite.

In stare liberă marea majoritate a elementelor are un aspect metalic cu nuanţe dela alb — argintiu până la cenuşiu închis şi aceasta nu se referă numai la metalele tipice, ci şi la un şir de metaloizi : C(grafit), Si, As, Se, Te. Numai puţine elemente care îşi păstrează aspectul metalic au alte nuanţe. Astfel, Cu este colorat în roşu, Au şi

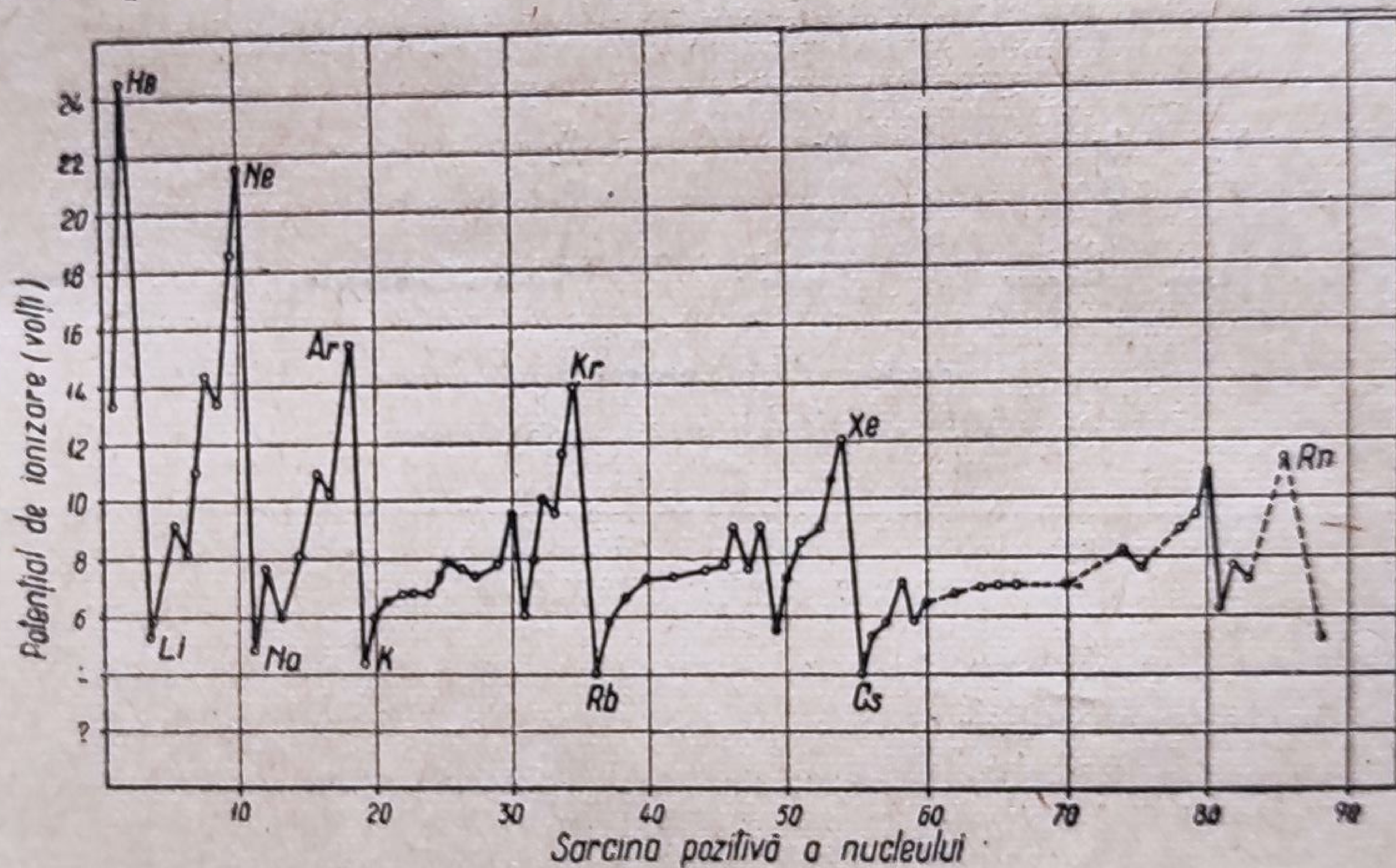


Fig. 436. — Potenţialul de ionizare a elementelor.

Cs în galben, Bi se caracterizează printr'o nuanţă roşiatică, Pb printr'una albăstruie, iar J printr'una violetă. Dintre elementele care n'au aspect metalic, S este colorat galben, F în verde-gălbui foarte palid, Cl în galben-verzui şi Br în roşu-cafeniu. Incolori sunt H, N, O şi gazele inerte, iar dintre elementele solide numai fosforul (alb) şi carbonul (diamantul). După cum arată enumerarea făcută, pentru toate elementele cu 4 — 7 perioade, în afară de brom şi de

6. Un caz cu totul deosebit de caracteristic avem la *heliu*. Prin răcire până la — 271°, heliul *lichid* trece din forma sa obişnuită (aşa numitul heliul I) într'o altă formă (aşa numitul heliul II). In timp ce heliul I, prin însuşirile lui, este asemănător celorlalte gaze lichefiate, heliul II are însuşiri cu totul deosebite în unele privinţe. Astfel, el dispune de o suprafluiditate (Capiţa, 1938), adică manifestă practic o lipsă totală de viscozitate, iar conductibilitatea lui termică este mult mai mare decât chiar aceea a argintului. Teoria însuşirilor speciale ale heliului II a fost elaborată de Landau (1941).

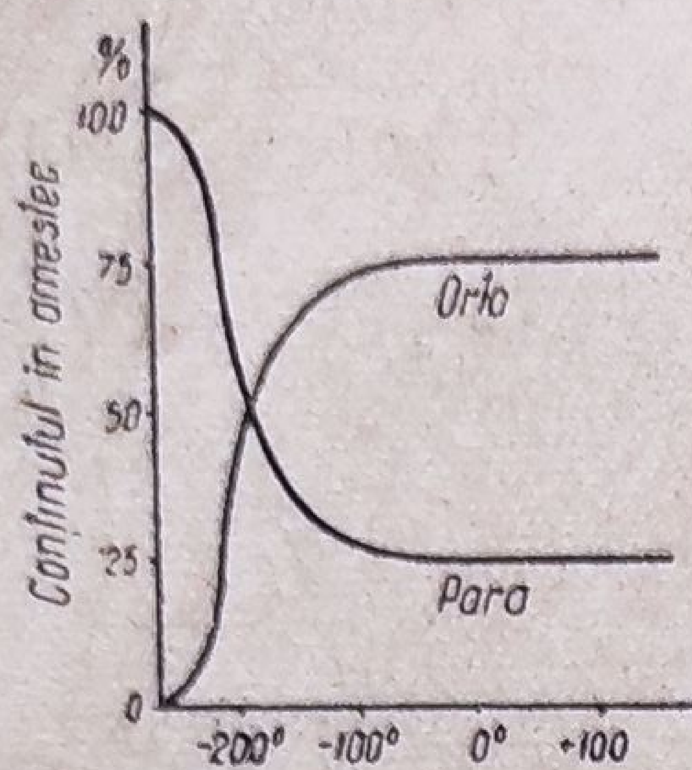


Fig. 435. — Echilibrul modificărilor alotropice ale hidrogenului.

In condiţii obişnuite, se găsesc în stare gazoasă numai H, N, O, F, Cl şi gazele inerte adică elementele situate în partea dreaptă de sus a sistemului. Lichide, în condiţiile obişnuite, sunt Br şi Hg. Printr'o încălzire uşoară se poate menţine în stare lichidă şi Cs (temperatura de fuziune +28°) precum şi Ga (+ 30°). Toate celelalte elemente sunt solide în condiţii obişnuite.

In stare liberă marea majoritate a elementelor are un aspect metalic cu nuanţe dela alb — argintiu până la cenuşiu închis şi aceasta nu se referă numai la metalele tipice, ci şi la un şir de metaloizi : C(grafit), Si, As, Se, Te. Numai puţine elemente care îşi păstrează aspectul metalic au alte nuanţe. Astfel, Cu este colorat în roşu, Au şi

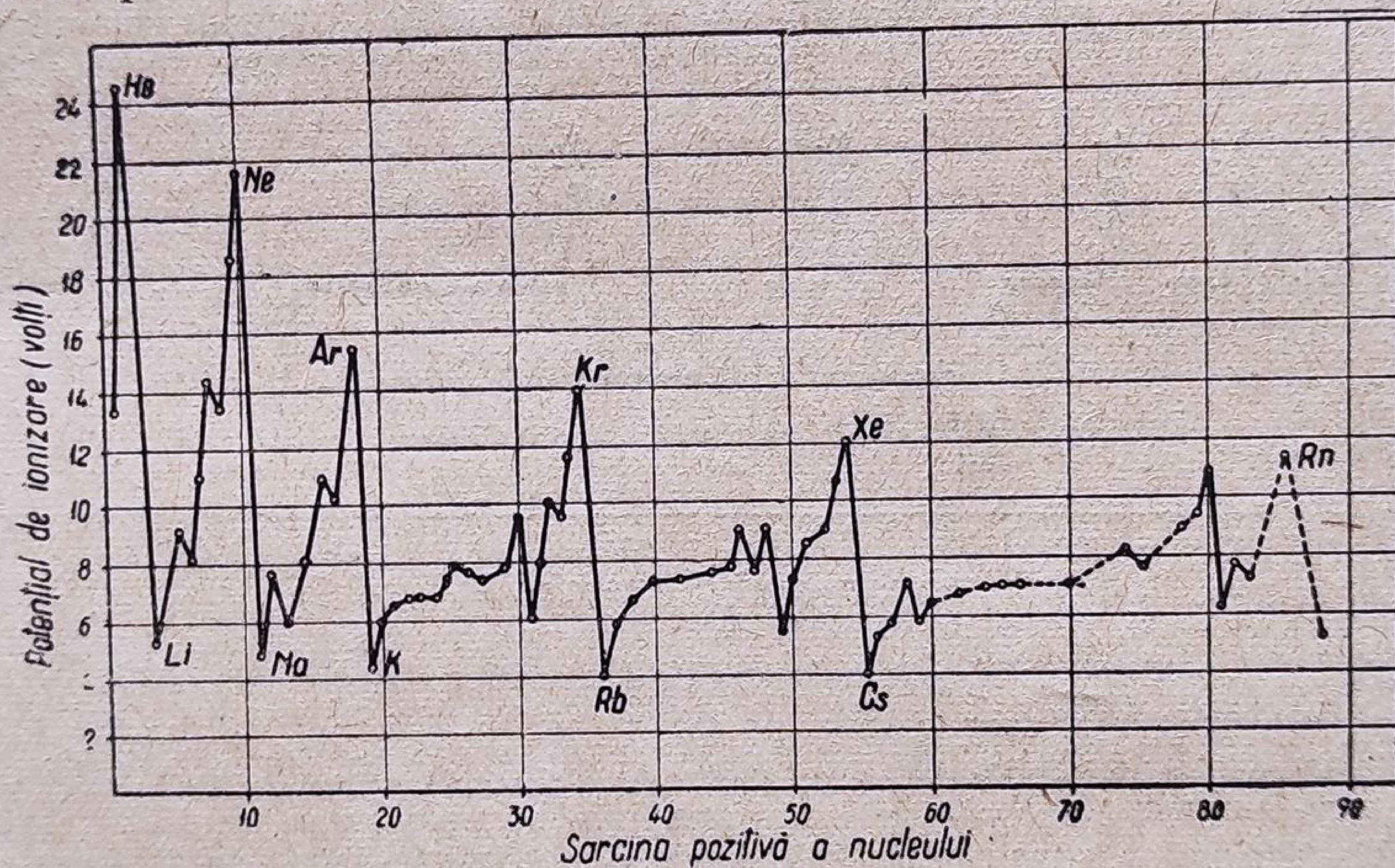


Fig. 436. — Potenţialul de ionizare a elementelor.

Cs în galben, Bi se caracterizează printr'o nuanţă roşiatică, Pb printr'una albăstruie, iar J printr'una violetă. Dintre elementele care n'au aspect metalic, S este colorat galben, F în verde-gălbui foarte palid, Cl în galben-verzui şi Br în roşu-cafeniu. Incolori sunt H, N, O şi gazele inerte, iar dintre elementele solide numai fosforul (alb) şi carbonul (diamantul). După cum arată enumerarea făcută, pentru toate elementele cu 4 — 7 perioade, în afară de brom şi de

gazele inerte, aspectul metalic este caracteristic. Elemente'e ce n'au acest aspect sunt concentrate în partea dreaptă de sus a schemei sistemului periodic.

Insuşirile fizice ca temperatura de fuziune, greutatea specifică, duritatea, etc. depind într'un grad important de reţeaua cristalină şi, la drept vorbind, pot fi supuse unei comparaţii chimice numai dacă aceasta este identică pentru elementele comparate. In general însuşirile lor arată o dependenţă *periodică* care depinde mai mult sau mai puţin de sarcina pozitivă a nucleului.

7. Una dintre principalele caracteristice numerice ale însuşirilor atomului este *mărimea potenţialului său de ionizare* (XIII, § 1, 8). Aceste mărimi (în volţi) ce se referă la ruperea primului electron dela atomul neutru, sunt comparate pentru un întreg şir de elemente în fig. 436. După cum se vede din figură, potenţialul de ionizare este clar formulat ca o funcţie *periodică* a sarcinii pozitive a nucleului.

8. Mai mult de trei pătrimi din toate căsuţele sistemului periodic sunt ocupate de elemente de tipul *metalelor*. Insuşirile lor fizice comune trebue comparate ceva mai detailat.

Marea majoritate a metalelor cristalizează după unul din cele trei tipuri de reţele spaţiale, ce sunt caracterizate printr'o mare densitate în aşezarea particulelor (XII, § 2). Comparaţiile date pentru structurile cristaline includ de asemenea şi distanţele minime (*d* în Angströmi) dintre nucleele atomilor vecini.

Reţea de cub centrat

Cs	Rb	K	Na	Li	Nb	Ta	W	Mo	V	Cr	Fe
5,23	4,86	4,62	3,72	3,00	2,85	2,85	2,73	2,72	2,63	2,49	2,48

Reţea de cub cu muchii centrate

Sr	Ca	Th	Pb	Ag	Au	Al	Pt	Pd	Ir	Rh	Cu	Co	Ni
4,30	3,93	3,59	3,49	2,88	2,88	2,86	2,77	2,74	2,71	2,68	2,55	2,50	2,49

Reţea hexagonală cu aşezarea densă a particulelor

La	Ce	Pr	Mg	Zr	Hf	Hg	Cd	Ti	Re	Os	Zn	Ru	Be
3,7	3,64	3,63	3,19	3,16	3,14	3,10	2,97	2,90	2,73	2,67	2,66	2,64	2,22

Comparaţia mai cuprinde şi alte însuşiri ale metalelor. Intocmirea tabelelor corespunde în toate cazurile descreşterii însuşirilor respective.

Temperatura de fuziune (⁰C)

W	3370	Zr	1900	Be	1285	As	814	Bi	271
Re	3170	Th	1845	Mn	1250	Sr	771	Sn	232
Ta	3000	Ti	1800	U	1150	Ba	704	Li	186
Os	2700	Cr	1800	Cu	1083	Al	659	In	156
Mo	2625	Pt	1773	Au	1063	Mg	651	Na	98
Nb	2[illegible]00	V	1710	Ag	961	Sb	631	K	63
Ru	2450	Pd	1555	Ra	960	Zn	419	Rb	38
Ir	2440	Fe	1535	Ge	959	Pb	327	Ga	30
Hf	2200	Co	1490	Ca	851	Cd	321	Cs	28
Rh	1966	Ni	14[illegible]5	La	826	Tl	303	Hg	−39

Temperatura de fierbere (⁰C)

W	5900	Rh	4500	Co	2900	Ga	2000	Ra	1140
Re	5900	Pt	4400	Ni	2900	La	1800	Mg	1110
Os	5500	Pd	4000	Ge	2700	Pb	1750	Zn	907
Hf	5[illegible]00	Mo	3700	Cu	2600	Sb	1635	Na	830
Ta	5300	Nb	3700	Al	2[illegible]00	Bi	1560	Cd	767
Th	5200	U	3[illegible]00	Sn	2270	Ba	1540	K	760
Tl	5100	Fe	3000	Cr	2200	Ca	1440	Rb	700
Zr	50[illegible]0	V	30[illegible]0	Mn	2150	Tl	1460	Cs	670
Ir	4900	Au	2970	In	2100	Sr	1370	As	615
Ru	4900	Be	2970	Ag	2000	Li	1336	Hg	357

Greutate specifică

Os	22,5	Rh	12,4	Cu	8,9	Sn	7,3	Ga	5,9	Sc	2,5
Ir	22,4	Ru	12,2	Ni	8,9	Cr	7,1	V	5,9	Cs	1,9
Pt	21,5	Pd	12,0	Co	8,9	Zn	7,1	As	5,7	Be	1,9
Re	20 9	Tl	11,9	Cd	8,6	Nd	7,1	Ge	5,4	Mg	1,7
Au	19,3	Pb	11,3	Nb	8,5	Ce	6,9	Ra	5,0	Ca	1,5
W	19,3	Th	11,2	Fe	7,9	Pr	6,6	Tl	4,5	Rb	1,5
U	18,7	Ag	10,5	Sm	7,7	Sb	6,6	Ba	3,6	Na	1,0
Ta	16,6	Mo	10,2	Mn	7,4	Zr	6,4	Al	2,7	K	0,9
Hg	13,6	Bi	9,8	In	7,3	La	6,2	Sr	2,6	Li	0,5

Duritate (După Moos)

Cr	9	Co	5,5	Al	3	Pb	1,5
Os	7	Pd	5	Ag	2,5	Ga	1,5
Ta	7	Zr	4,5	Mg	2,5	In	1
W	7	Fe	4,5	Bi	2,5	Tl	1
Ir	6,5	Pt	4,5	Zn	2,5	Li	0,6
Ru	6,5	Ti	4	Au	2,5	K	0,5
Ge	6,5	Ni	4	Cd	2	Na	0,4
Mo	6	Sb	3	Sn	2	Rb	0,3
Mn	6	Cu	3	Ca	2	Cs	0,2

Dilatarea volumului (Hg = 1

Cs	1,60	Cd	0,51	Sn	0,37	Ni	0,23	Rh	0,14
Rb	1,49	Tl	0,50	Mn	0,34	Bi	0,22	Ta	0,13
K	1,37	Zn	0,48	Ag	0,31	Co	0 21	Os	0,11
Nb	1,19	Pb	0,43	Ga	0,30	Pd	0,21	Ir	0,11
Li	1,04	Mg	0,43	Cu	0 27	Fe	0,20	Mo	0,06
In	0,69	Al	0,40	Au	0,24	Pt	0,15	W	0,06

Compresibilitate (Hg = 1)

Cs	15,4	Bi	0,76	Ga	0,53	Mn	0,21	Mo	0,12
Rb	10,1	Mg	0,73	Sn	0,48	Cu	0,19	Ni	0,10
K	8,0	Sb	0,61	Zn	0,43	Au	0,16	Pt	0,10
Na	3,9	Pb	0,59	Al	0,37	Fe	0,16	W	0,07
Li	2,3	Tl	0,58	Ag	0,26	Pd	0,14		
Ca	1,4	Cd	0,53	Cr	0,23	Ta	0,13		

Conductibilitate electrică (Hg = 1)

Ag	59,0	Mo	20,0	Cd	12,6	Pd	9,6	Be	5,2	Sb	2,5
Cu	56,9	Rh	19,4	Li	11,2	Ru	9,6	Cs	4,8	Ga	1,7
Au	39,6	W	17,5	In	10,6	Sn	8,3	Nb	4,8	La	1,6
Al	36,1	Zn	16,0	Os	10,6	Rb	7,7	Pb	4,6	U	1,6
Mg	21,4	Ir	1 ,7	Co	9,9	Cr	7,3	Re	4,6	Ce	1,2
Ca	20,8	Ni	13 9	Fe	9,8	Ta	6,2	Sr	4,2	Bi	0,8
Na	20,8	K	13,6	Pt	9,7	Th	5,3	V	3,8	Ge	0,001

Conductibilitate termică (Hg = 1)

Ag	48,8	Mo	17,5	Co	8,3	Ta	6,5
Cu	46,2	Na	16,2	Cr	8,3	Tl	4,7
Au	35,3	K	11,8	Pt	8,3	Pb	4,2
Al	26,0	Cd	10,8	Pd	8,1	In	2,9
W	23,8	Rh	10,6	Sn	7,9	Sb	2,2
Be	19,2	Fe	9,5	Ir	7,1	Bi	1,0
Mg	18,5	Li	8,5	Ni	7,0		

Una dintre însușirile practice cele mai importante ale metalelor este *conductibilitatea lor electrică*. După cum se vede din datele arătate mai sus, la unele metale aceasta

este foarte diferită ca valoare absolută. Totuşi, o trăsătură comună tuturor metalelor este aceea că odată cu creşterea temperaturii, conductibilitatea lor electrică scade (fig. 437).

9. Foarte interesantă este comportarea metalelor la temperaturi extrem de joase — aproape de zero absolut. Pe măsură ce temperatura scade, conductibilitatea electrică creşte şi, mai mult sau mai puţin brusc, devine practic egală cu infinitul, adică trece în *superconductibilitate*. Fiecărui caz aparte îi corespunde o anumită temperatură a unei astfel de treceri (fig. 438).

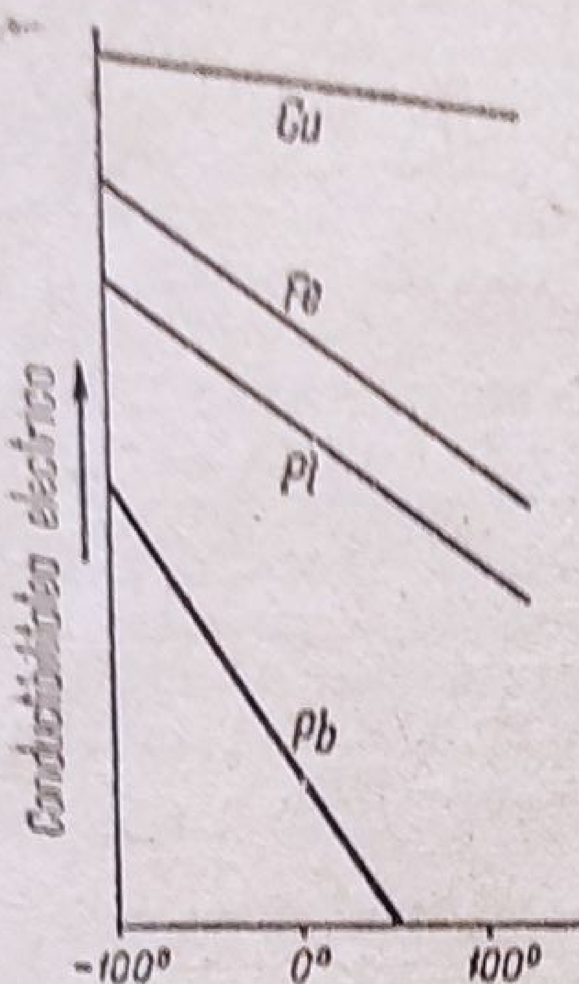


Fig. 437. — Variaţia conductibilităţii electrice a metalelor în funcţie de temperatură.

Unele metale (Au, Cu, etc.), nu manifestă o superconductibilitate, dar existenţa acesteia a fost stabilită printr'un şir de compuşi de tipul carburilor, nitrurilor etc. O teorie satisfăcătoare pentru acest fenomen nu există încă.

Prin *caracterul lor chimic general*, majoritatea elementelor sunt metale. Ele sunt toate situate în

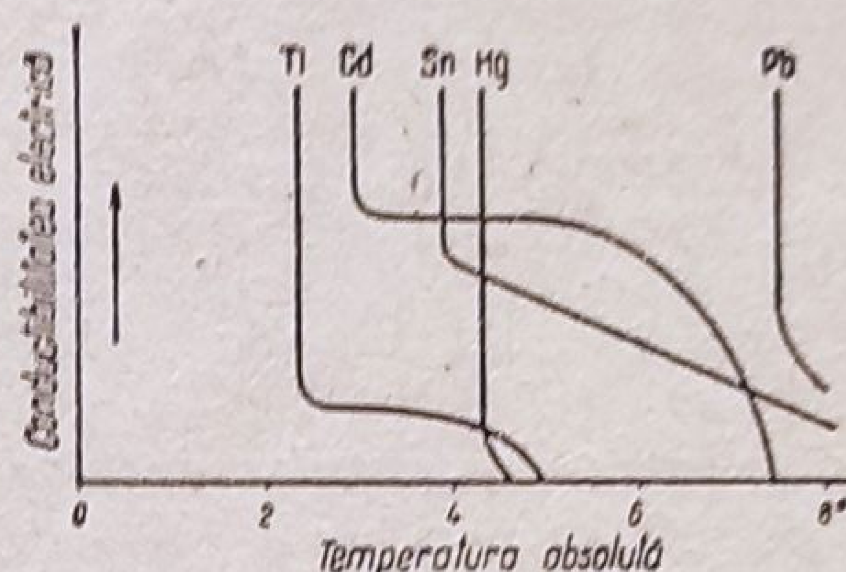


Fig.. 438 — Variaţia conductibilităţii electrice în apropiere de zero absolut.

partea stângă de jos a sistemului şi în calitate de exponenţi extremi pot fi studiaţi : Be, Al, Ge, Sb şi Po. Partea dreaptă de mai sus a sistemului este completată de elementele cu caracter de metaloizi, iar exponenţii lor extremi sunt : B, Si, As, şi Te. Astfel *limita aproximativă* între unele şi altele poate fi situată pe linia ce trece prin cele două şiruri de elemente enumerate mai sus.

La o trecere de pe fiecare şir de analogi de jos în sus, însuşirile metalice ale elementelor descresc, iar cele metaloidice devin mai pronunţate. Acelaşi lucru are loc, însă într'un grad mai mare, şi la trecerea prin perioade dela stânga spre dreapta. O excepţie importantă dela această regulă generală o formează elementele din şirurile 3 — 10, care nu au analogi *atomici* în perioadele mici precum şi subgrupele Cu şi Zn (şirurile 11 şi 12).

Trecerea prin aceste şiruri dela stânga la dreapta nu este însoţită de o variaţie a însuşirilor elementelor, care să urmeze o anumită lege (ceea ce e în legătură cu structura asemănătoare a păturii electronice periferice.) La o trecere însă de jos în sus se observă în unele şiruri (3...5) slăbirea caracterului metalic, iar în altele (6...12) mai curând o creştere a acestuia. Prin compoziţia reciprocă a şirurilor din una şi aceeaşi grupă (1 şi 11, 2 şi 12, etc), reiese că elementele din şirul din *stânga* exprimă mai puternic însuşirile metalice decât cele aflate în şirul din *dreapta*. Hidrogenul stă izolat în şirul analogilor lui, caracterul lui de metaloid (datorită sarcinii mici a nucleului) fiind mai slab redat decât la iod. In general deci metalele cele mai active sunt elementele din colţul stâng de jos (Cs, Ra), iar metaloizii cei mai activi sunt elementele din colţul din dreapta (F, O, Cl) al sistemului periodic.

10. O delimitare firească dintre metalele tipice și metaloizii la sistemul periodic o formează *gazele inerte*. Deși acestea nu dau compuși stabili de tipul valenței obișnuite, totuși ele nu sunt absolut inerte. Derivații gazelor inerte care se cunosc actualmente, se pot subîmpărți în două tipuri de bază, dintre care unul este caracteristic pentru heliu, iar celălalt pentru analogii lui mai grei.

Derivații primului tip se formează în timpul descărcărilor electrice într'o atmosferă de heliu sub presiune scăzută și de lungă durată. Aceștia sunt produși de reacția lor cu alte elemente (asemănătoare cu hidrogenul) ale atomilor excitați de He. Cu toate că literatura chimică descrie un șir de compuși ai heliului formați în acest fel (cu Hg, W, Pt, Pd, Bi, Fe, J, S, P), totuși de regulă aceștia n'au fost separați și existența lor e stabilită numai prin metode indirecte. Mai bine decât altele a fost studiată „heliura"de platină ($PtxHe$), care reprezintă un corp solid, amorf, ce eliberează heliul la aproape 100°. Până acum este greu de spus dacă avem aici o combinație chimică bine determinată sau un derivat de tipul soluțiilor solide.

Pentru gazele inerte grele (Ar, Kr, Xe) se cunosc mai de mult cristale hidratate stabile numai la temperaturi joase, având compoziția $E \cdot 6\,H_2O$, Ulterior s'a stabilit existența analoagă a crisalului hidratat și pentru radon (Nichitin,1936). S'a obținut de asemenea compuși relativ stabili pentru Rn și Xe cu fenolul, având formula generală $E \cdot 2C_5H_6OH$ (Nichitin, 1940). Apariția acestor compuși este probabil datorită forțelor lui Van-der-Waals. Același lucru se poate spune și în ceea ce privește topirea ce are loc cu descompunerea derivaților de compoziție $Ar \cdot x\,BF_3$ ($x = 1, 2, 3, 6, 8, 16$) la tempertauri joase, după maximele din diagrama fuzibilității sistemului $Ar-BF_3$.

Reacția dintre elemente se desfășoară de obicei cu atât mai energic, cu cât ele se deosebesc mai mult în ceea ce privește caracterul lor chimic. De aceea, de exemplu, temperaturile de formare ale compușilor dintre elementele aceleiași perioade sunt de obicei cu atât mai mari cu cât sunt situate mai departe unele de altele. Ca exemplu care să confirme această regulă dăm mai jos căldura de formare a unor compuși din elementele perioadei **3** și **2**. Deoarece formulele acestor compuși sunt diferite, datele lor nu se pot compara direct și trebue aduse în prealabil la o formă comparabilă. In acest scop, căldura de formare a moleculelor-gram se împarte la numărul legăturilor de valență ce există în compus, obținându-se astfel toate mărimile raportate la un gram echivalent (așa numita căldură de formare „ la legătură "). Ultimele se pot compara direct unele cu altele. Desfășurarea calculului se poate vedea din datele tabelei de mai jos :

Compusul	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_3$	PCl_5	Li_2O	BeO	B_2O_2	CO_2	N_2O_5
Căldura moleculară de formare (kcal)	98,3	155,3	166,8	150,1	106,5	142,3	135,0	335,8	94,4	13,1
Numărul legăturilor de valență . . .	1	2	3	4	5	2	2	6	4	10
Căldura de formare la legături (kcal)	98,3	77,6	55,6	37,5	21,3	71,1	67,5	56,0	23,6	1,3

11. La folosirea căldurii de formare a compușilor în vederea obținerii diferitelor concluzii referitoare la însușirile elementelor, nu trebue să pierdem din vedere că această căldură este o mărime foarte complicată. De exemplu căldura de formare a NaCl (98 kcal pe mol g) se compune în esență din efectele calorice ale următoarelor procese (vezi VII, § 2, 2) : 1. trecerea sodiului metalic din stare solidă în stare gazoasă atomică(—26 kcal), 2. detașarea electronilor din atomii gazoși de Na (— 118 kcal), 3. disocierea moleculelor

de clor în atomi (— 29 kcal), 4. captarea electronilor de către atomii de clor (+ 87 kcal), 5. comprimarea ionilor gazoşi de Na^+ şi Cl^- cu formarea cristalului de NaCl (+ 183 kcal). După cum se vede din aceste date, primele trei procese se desfăşoară cu absorbţie de energie, iar ultimele cu degajare de energie. Căldura de formare a NaCl constatată experimental este suma algebrică a tuturor acestor efecte izolate şi de aceea ea poate reflecta, într o măsură generală, procesul de transformare a însuşirilor chimice, din seria respectivă de elemente. În legătură cu aceasta se constată adesea „nepotriviri'' la compararea căldurii de formare.

Dintre efectele calorice ale proceselor expuse mai sus se observă că desprinderea electronului dela atomul de Na implică o cheltuială de energie mai mare decât aceea pe care o poate da captarea acestui electron de către atomul de clor. De aceea reacţia nu trebue să se efectueze numai prin formarea ionilor gazoşi de Na^+ şi Cl^-. In realitate, reacţia nu se opreşte aici, întru cât are loc comprimarea ionilor formaţi într'un cristal. Această comprimare este însoţită de degajarea unei cantităţi mari de energie, care nu numai că acoperă cheltuiala de energie a altor procese, ci determină pentru restul lor o creştere însemnată de căldură de formare. Aceasta este deci dependentă, nu atât de natura chimică a atomilor neutri ce intră în reacţie, cât de caracterul ionilor ce se formează în cursul ei. Faptul este foarte important, întru cât condiţionează alegerea analogilor la compararea elementelor în legătură cu însuşirile legate de ionizarea atomilor.

Valenţele care se cunosc pentru diferitele elemente chimice sunt comparate în fig. 439, în care cele mai caracteristice dintre ele sunt însemnate prin puncte mai mari. Deşi valenţa depinde în general de natura *ambilor* atomi ce intră în

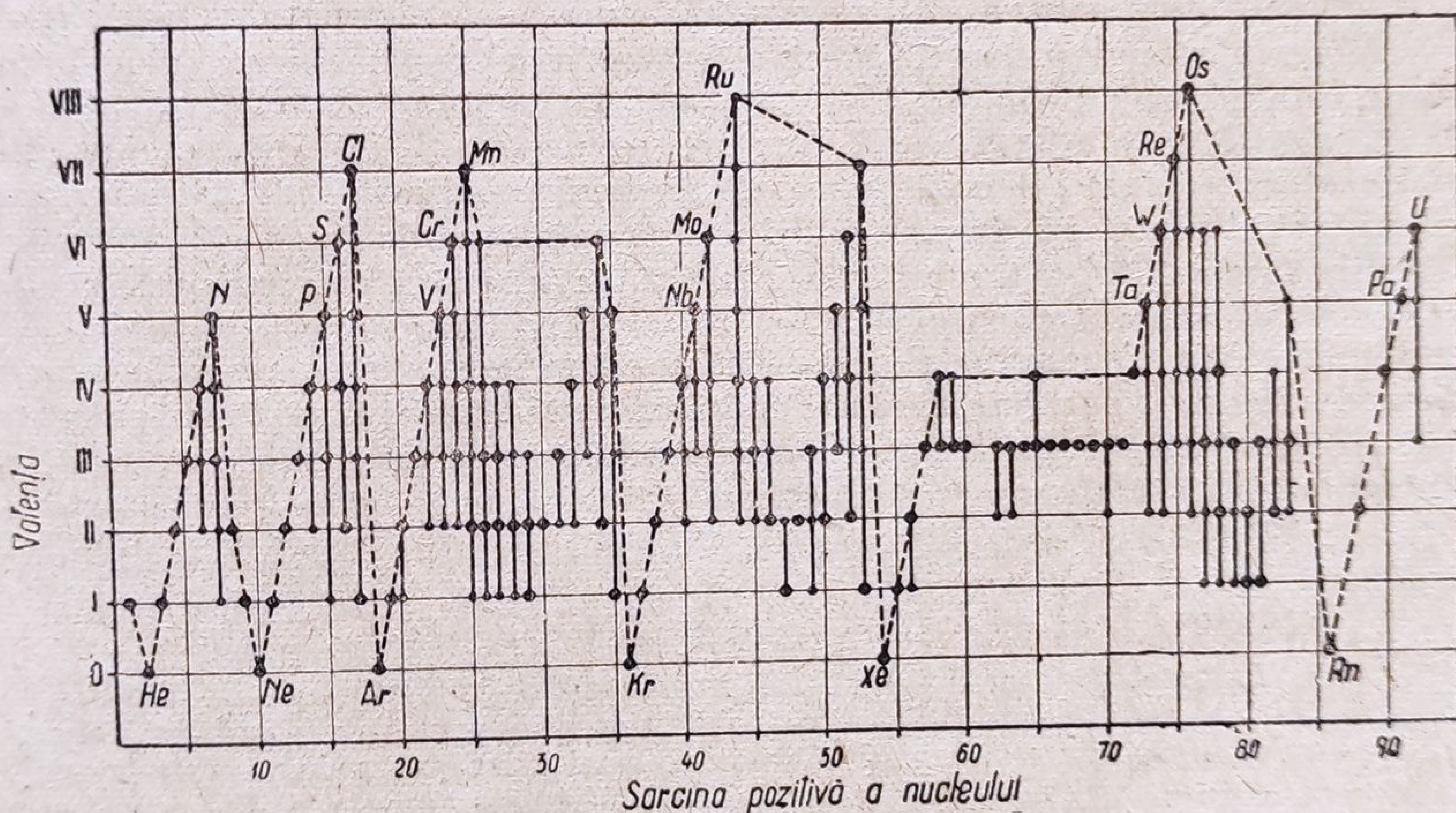


Fig. 439. — Valenţa elementelor chimice.

reacţie (şi în afară de aceasta şi de condiţiile exterioare), pentru unele elemente ea rămâne constantă.

Pentru altele (de exemplu Mn, Ru) se observă dimpotrivă posibilitatea unor mari variaţii ale valenţei. La toate elementele la care valenţa variază, valenţa maximă se constată în compuşii cu oxigenul şi fluorul, iar cea minimă îndeobşte în compuşii cu alţi halogeni (în special în cianurile complexe).

Pentru elementele din perioadele mici (1...3) valenţa variabilă este caracteristică numai la N, P, S şi Cl, mult mai răspândită este printre elementele din

perioadele mai mari (4...7). Aici se observă de regulă că la începutul acestor perioade se mărește tendința spre formarea compușilor valenței mici la o trecere de pe șirurile (4...10) de jos în sus, iar la sfârșiturile lor (șirurile 12...16) această tendință descrește.

12. Stabilitatea relativă a oxizilor și a fluorurilor, la o valență superioară a elementelor, depinde esențial de structura păturilor exterioare electronice ale ionilor corespunzători. Astfel pentru Cr^{VI} și Re^{VII} se cunosc oxizi, nu însă și fluoruri. Dimpotrivă pentru Se^{VI} și J^{VII} se cunosc fluoruri, dar nu se cunosc oxizi. Astfel când există pături exterioare cu 8 electroni sunt mai stabili oxizii, iar acolo unde păturile au 18 electroni sunt mai stabile fluorurile.

Trecerea atomului neutru într'un ion este însoțită de schimbarea tuturor caracteristicelor de polarizare ale elementului: *sarcină*, *rază și tipul păturii electronice exterioare*. *Ansamblul* particularităților enumerate determină în linii generale *caracterul chimic al ionului*.

In stare liberă se cunosc numai ionii elementari de tipul : E^{2-}, E^{-}, E^{+}, E^{2+}, E^{3+},E, adică dela electronul negativ cu două sarcini la cel pozitiv cu 4 sarcini. La o valență mai mare a E corespunde formarea sau a compușilor polari (de exemplu NH_3), sau a ionilor complecși (de exemplu CrO_4^{2-}).

Importanța *sarcinii* pentru însușirile chimice ale elementului este extrem de mare, în special pentru că odată cu schimbarea acesteia, se schimbă și celelalte caracteristice fundamentale (rază, structura păturii electronice periferice). Dacă sarcina este aceeași, acest fapt are ca urmare o mare asemănare între elementele celor mai diferite grupe ale sistemului periodic. Pe de altă parte, pentru unul și același element cu diferite valențe, sunt de obicei caracteristice însușiri foarte diferite. De exemplu, Mn bivalent seamănă mai mult cu Fe și Zn bivalent decât cu Mn heptavalent.

Micșorarea succesivă a *razei* influențează în mod analog însușirile de polarizare a ionilor cu sarcina mărită. Unul dintre acești factori poate fi compensat de altul într'o măsură mai mare sau mai mică. O asemenea compensare condiționează adesea asemănarea însușirilor ionilor așezați opus, ceea ce se observă de foarte multe ori în sistemul periodic. De exemplu, Ga^{3+} (0,62 Å) seamănă în multe privințe cu Sn^{4+} (0,74 Å), Ca^{2+} (1,06 Å) cu La^{3+} (1,22 Å), etc.

13. Un caz special al aceleiași legi este asemănarea dintre Be^{2+} (0,34 Å) și Al^{3+}(0,57Å), precum și dintre B^{3+} (0,20 Å) și Si^{4+} (0,39 Å). Aici totuși n'are importanță numai raza, ci și diferența dintre structura păturilor electronice periferice. Acest lucru se vede din aceea că Li^{+}(0,78 Å) seamănă în multe privințe cu Mg^{2+} (0,78 Å), deși razele efective ale ambilor ioni sunt în ambele cazuri egale. Această asemănare este desigur condiționată de creșterea acțiunii polarizante la o trecere dela păturile periferice cu 8 electroni la heliu, ceea ce face ca Li^{+} să se ,,apropie'' într'o oarecare mărură de Mg^{++}. In legătură cu aceasta stă probabil discontinuitatea bruscă constată la trecerea dela elementele din perioada treia spre cele respective din perioada doua.

Schimbarea *structurii electronice* periferice dela 18 la 8 electroni (și invers) influențează destul de brusc însușirile ionilor. O astfel de schimbare are loc la trecerea în sistemul periodic, dela șirul 11...17 din perioada a **4**-a (Cu—Br) la elementele respective din perioada a **3**-a (Na—Cl). Din cele expuse mai înainte (XIII, § 3) se vede că ionii cu pătura periferică cu 18 electroni sunt caracteri-

zați printr'o acțiune polarizantă mult mai mare și printr'o deformabilitate proprie deosebită de cei cu pătura periferică cu 8 electroni. Datorită acestui fapt, la valența lor caracteristică elementele din perioada a **4**-a nu numai că se apropie brusc prin multe însușiri de elementele respective ale perioadei a **3**-a, dar adesea le și depășesc, ceea ce la face să apară mai apropiate de elementele perioadei a **2**-a decât analogii lor, cei mai apropiați (în cazul ionilor E foarte ușor deformabili, ei făcând parte din familia cuprului, „ saltul " lor pe linia însușirilor depășește chiar perioada a **2**-a). In același fel „ saltă " și ionii cu 18 electroni în perioada **5**...**6**. Este important să avem în vedere această situație, pentru a înțelege legile ce intervin în sistemul periodic.

14. Influența structurii celei de a *doua pături* electronice periferice se exercită asupra proprietăților cu atât mai intens, cu cât aceasta conține mai puțini electroni. Ea este foarte puternică atunci când în pătura periferică există un singur electron (atomii Cu și analogii lui) și se mai manifestă destul de pronunțat când există doi electroni, dar slăbește brusc pe măsura creșterii numărului electronilor acestora. Aceasta în ceea ce privește compararea însușirilor atomilor sau ionilor pentru anumite valori date ale razelor. Ultimele depind nu numai de structura păturii periferice, ci și de aceea a tuturor păturilor electronice interioare. Intr'adevăr, trecerea uneia sau a alteia dintre structuri prin șirul 8 → 18 → 32 trebue să fie însoțită de creșteri succesive (și din ce în ce mai brusce) ale acțiunilor câmpului pozitiv a nucleului asupra părților exterioare ale atomului sau ionului, ceea ce (când numărul total al straturilor electronice rămâne neschimbat) duce inevitabil la micșorarea razei lor. De exemplu, în urma completării stratului inferior dela 18 la 32 electroni, la familia lantanidelor, razele ionilor lor trivalenți se micșorează succesiv dela 1,22 Å la La^{3+} (2,8, **18**, 18, 8) până la 0,99 Å la Cp^{3+} (2, 8, 18, **32**, 8).

Micșorarea razei, care are loc la familia lantanidelor („comprimarea lantanidică"), influențează nu numai asupra ionilor ci și asupra atomilor neutri (la care pătura ce se completează este ce a de a treia exterioară). Acest fapt se manifestă foarte puternic de asemenea și asupra elementelor postlantanice din perioada a **6**-a (Hf, Ta, etc.), determinând micșorarea razelor atomilor și ionilor lor, după cum se vede, de exemplu, din comparația următoare pentru membrii din șirul 4:

Elementul	Ti	Zr	Hf	Th
Raza atomului Å	1,45	1,60	1,59	1,80
Raza ionului E^{4+}(Å) . .	0,64	0,87	0,86	1,10

Prin comprimarea lantanidică, raza atomului și ionului de Hf devine mai mică decât chiar la Zr. Legături apropiate de cele de mai sus se observă aproximativ până la șirul 10 din perioada **6** (Pt).

O consecință extrem de importantă provocată de comprimarea lantanidică este micșorarea razelor elementelor din șirurile 4...10 din perioada a **6**-a și apropierea bruscă a acestora (prin însușiri) de analogii lor din perioada a 5-a, precum și îndepărtarea față de analogii ei din cea de a 7-a (dacă aceștia există). De pildă Hf, prin toate însușirile chimice, seamănă extraordinar cu Zr și se deosebește destul de mult de Th. Același lucru determină marea asemănare dintre Nb și Ta, Mo și W (în timp ce W se deosebește mult de U), precum și de metalele lantinice din perioada **5** și **6**. Prin analogie ne putem aștepta ca elementul Nr. 43 să stea mult mai aproape de Re sub raport chimic decât de Mn.

15. Pentru unele însușiri ale ionilor (de pildă colorația) o importanță deosebită o are, după cum se pare, prezența păturii electronice necompletate, independent de faptul dacă ea este interioară sau periferică. In special, ionii colorați sunt dați doar de către unele elemente din perioadele mari situate în șirurile 3...11, pentru care este caracteristică prezența păturilor electronice necompletate.

O asemănare oarecare a însușirilor dintre diferitele structuri caracterizate prin ionii din pătura electronică exterioară depinde foarte mult de natura celui de al treilea ion, ce intră în combinație cu fiecare dintre cei dați. Dacă, de

exemplu vom compara Na^+(0,98 Å), Rb^+(1,49 Å) şi Sr^{2+}(1,27 Å) cu 8 electroni cu Ag^+(1,13 Å), Tl^+(1,49 Å) şi Pb^+(1,32 Å) cu 18 şi (18 + 2) electroni, atunci vom vedea că şi unii şi alţii se aseamănă în ceea ce priveşte anionii greu deformabili (F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, dar se deosebesc esenţial de Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-}), care sunt uşor deformabili. Deosebirea este cu atât mai accentuată, cu cât este mai mare deformabilitatea anionilor (vezi fig. 268 şi textul aferent). Acest lucru trebue să-l avem întotdeauna în vedere la compararea elementelor ce fac parte din diferite subgrupe a uneia şi aceleiaşi grupe din sistemul periodic.

16. La compararea compuşilor analogi ai elementelor din subgrupe diferite întâlnim de obiceiu o deosebire concomitentă atât a sarcinilor cât şi a razelor ionilor respectivi. Ca bază pentru o asemenea comparaţie poate servi în anumite cazuri aşa zisul *potenţial ionic*, ce reprezintă adesea însăşi diviziunea sarcinii ionului prin raza lui. Deşi structura membranei electronice exterioare nu e luată în consideraţie, trebue totuşi să ne folosim de ea la determinarea însuşirilor ionilor de acelaşi tip.

In fig. 440, de exemplu, comparaţia e bazată pe potenţialul ionic al însuşirilor chimice a hidroxizilor superiori ai celor mai diferite elemente. După cum se vede din figură, limitele aproximative la ionii amfoteri, cu 18 electroni (partea de jos a figurii) faţă de ionii cu 8 electroni (partea de sus), sunt deplasate brusc de către potenţialii ionici mai mici. Această situaţie este demonstrativă pentru acţiunea mult mai polarizantă a ionilor cu 18 electroni în comparaţie cu cei cu 8 electroni.

Deoarece creşterea acţiunii reciproce de polarizare a ionilor duce la o micşorare succesivă a legăturii de polarizare, trebue să observăm deseori o asemenea *schimbare a caracterului legăturii chimice* la studiul compuşilor diferitelor serii de elemente din sistemul periodic. Se vede că gradul în care se exprimă

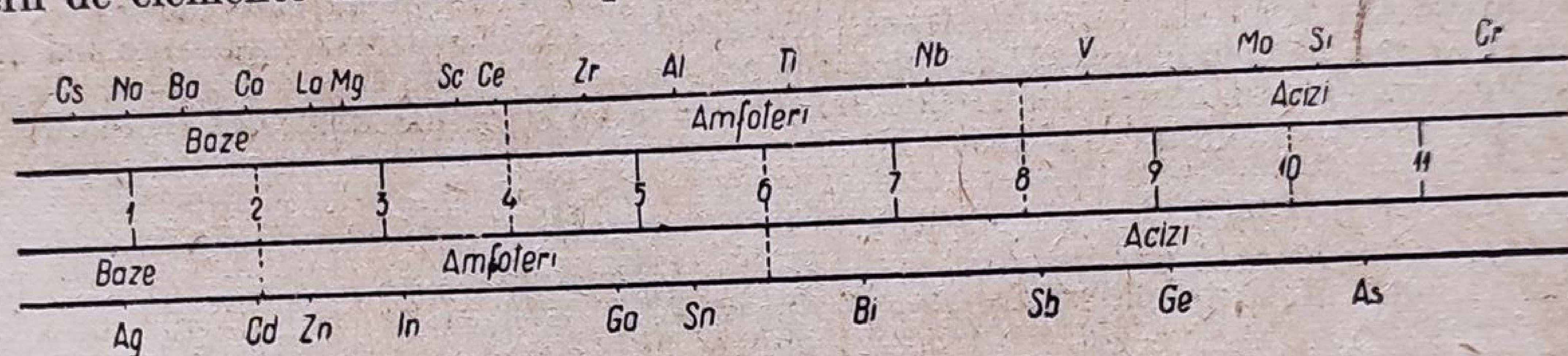


Fig. 440. — Potenţialul ionic şi însuşirile hidroxizilor.

aceste schimbări va depinde de însuşirile polarizante atât ale cationului cât şi ale anionului. Cea mai simplă este dependenţa de natura ultimului : cu cât este mai mare deformabilitatea lui, cu atât sunt mai propice condiţiile pentru prezenţa legăturii de polarizare. In ce priveşte cationul, chestiunea este ceva mai complicată, deoarece aici trebue să facem o diferenţiere între ionii greu deformabili (de structura gazului inert) şi pe de altă parte ionii cu 18 electroni ce se deformează comparativ uşor (cât şi cu păturile necompletate). La primii tendinţa de deformare a legăturilor ma puţin polare creşte repede pe măsura creşterii sarcinii şi micşorării razei. La cel de al doilea această tendinţă trebue să fie în general mult mai mare, însă dependenţa de sarcină şi rază (în general aceeaşi) este exprimată mai slab. De aceea ne putem aştepta ca domeniul existent al compuşilor formaţi după tipul legăturii slab polare pentru cationii cu pături electronice exterioare cu 18 electroni (cât şi necompletate) să fie mult mai extins.

17. După cum s'a arătat mai sus (III, § 4, 6) polaritatea legăturilor de valență la moleculele individuale de tipul AB_x se poate calcula plecând dela însemnătatea *afinității electrice* (E) a elementelor respective. Pentru găsirea acestor valori s'a prelucrat o metodă, pe care o expunem sumar în cele ce urmează (Necrasov, 1946).

Când se pune chestiunea afinității electrice, nu se ia ca bază atomul în întregime, ci *scheletul* lui, adică nucleul împreună cu straturile electronice *completate* care-l înconjoară. Deoarece la transformările moleculare scheletele atomice nu suportă în mod practic niciun fel de schimbări, este just să raportăm caracteristica inițială energetică a atomului la asemenea schelete.

Această mărime inițială — *constanta afinității electrice* (N) — trebue să caracterizeze numeric câmpul de forță al scheletului *ca atare*. Această constantă rezultă din valoarea energiei de adiție a *primului* electron la scheletul dat: această energie de adiție începe să formeze stratul electronic următor (cel al valenței) și este egală pentru hidrogen cu 312 kcal/atom g. valorile cunoscute ale constantelor de afinitate electrică (adică ale energiilor de ionizare ale ultimului electron din stratul valenței, se dau mai jos). Constanta de afinitate electrică este noul parametru atomic *fundamental*.

Constantele de afinitate electrică (kcal/atom-g)

Li	Be	B	C	N	O	F		
124	418	871	1481	2248	3170	4243		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
118	345	653	1037	1490	2022	2625	100	273
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr
177	412	705	1045	1438	1911	2508	96	253
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Cs	Ba
174,	388,	644,	936,	1279,	1705,	2269.	89,	230
Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
212	431	685	1013	1284				

Valoarea afinității electrice (E) a unui atom oarecare depinde nu numai de N, ci și de caracterul scheletului ce-l înconjoară. Dacă vom însemna prin a numărul de atomi coordonați lângă scheletul dat și prin e numărul de electroni de care dispune, atunci *ecuația* afinității electrice poate fi exprimată aproximativ prin următoarea formulă simplă:

$$E = \frac{N}{a+e}\left(\frac{e+2}{2}\right)^{\frac{1}{e+2}}$$

Această ecuație se aplică direct la moleculele *normale* (care mențin legături obișnuite de valență), cu condiția ca toți atomii coordonați să fie *identici* și în stratul de valențe al scheletului studiat să existe numai electroni liberi *împerechiați* (pentru electronul izolat $e = 1,2$).

Figura 441 arată demonstrativ mersul schimbării afinității electrice după sistemul periodic pentru cazul formei celei mai tipice pentru compuși de-ai elementelor respective. Imaginea despre felul cum variază afinitatea electrică în funcție de caracterul mediului înconjurător al scheletului ne-o dă următoarea comparație a valorilor lui E:

$-\ddot{\underset{..}{S}}-$	$=\ddot{S}=$	$=\overset{\parallel}{S}=$	$-\ddot{\underset{..}{O}}-$	$=\ddot{\underset{..}{O}}$	$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	$=C=$
405	601	674	635	761	370	740

Plecând dela valorile $E = 601$ și $E = 761$ se poate calcula pentru molecula de SO_2 atât polaritatea legăturii (III, § 4, 6), cât și sarcinile efective ale atomilor (III, § 5, 4). Valorile obținute $-p_{SO} = 0,23$, $z_O = -0,23$ și $z_S = +0,46$ coincid cu calculele datelor experimentale directe (structura spațială și momentul dipolic în perechi).

§ 2. *Compușii hidrogenului.* Valența elementelor chimice față de hidrogen nu depășește niciodată 4 și variază destul de regulat după grupele din sistemul periodic:

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII
Valența față de hidrogen . . . Exemplu de compuși	1 LiH	2 CaH_2	3 LaH_3	4 CH_4	3 NH_3	2 OH_2	1 FH

Prin caracterul lor general toți compușii hidrogenului (*hidrurile*) se pot împărți în trei grupe mari, fiecare din ele corespunzând pe deplin unei așezări determinate a elementelor în sistemul periodic. Unul din ele cuprinde hidrurile metalelor alcaline și a celor alcalino — pământoase, care sunt săruri tipice (hidruri *gen de săruri*). La cel de al doilea grup se raportă hidrurile *gazoase*, formate de elementele șirurilor 14...17 și de analogii lor din perioadele mici, pre-

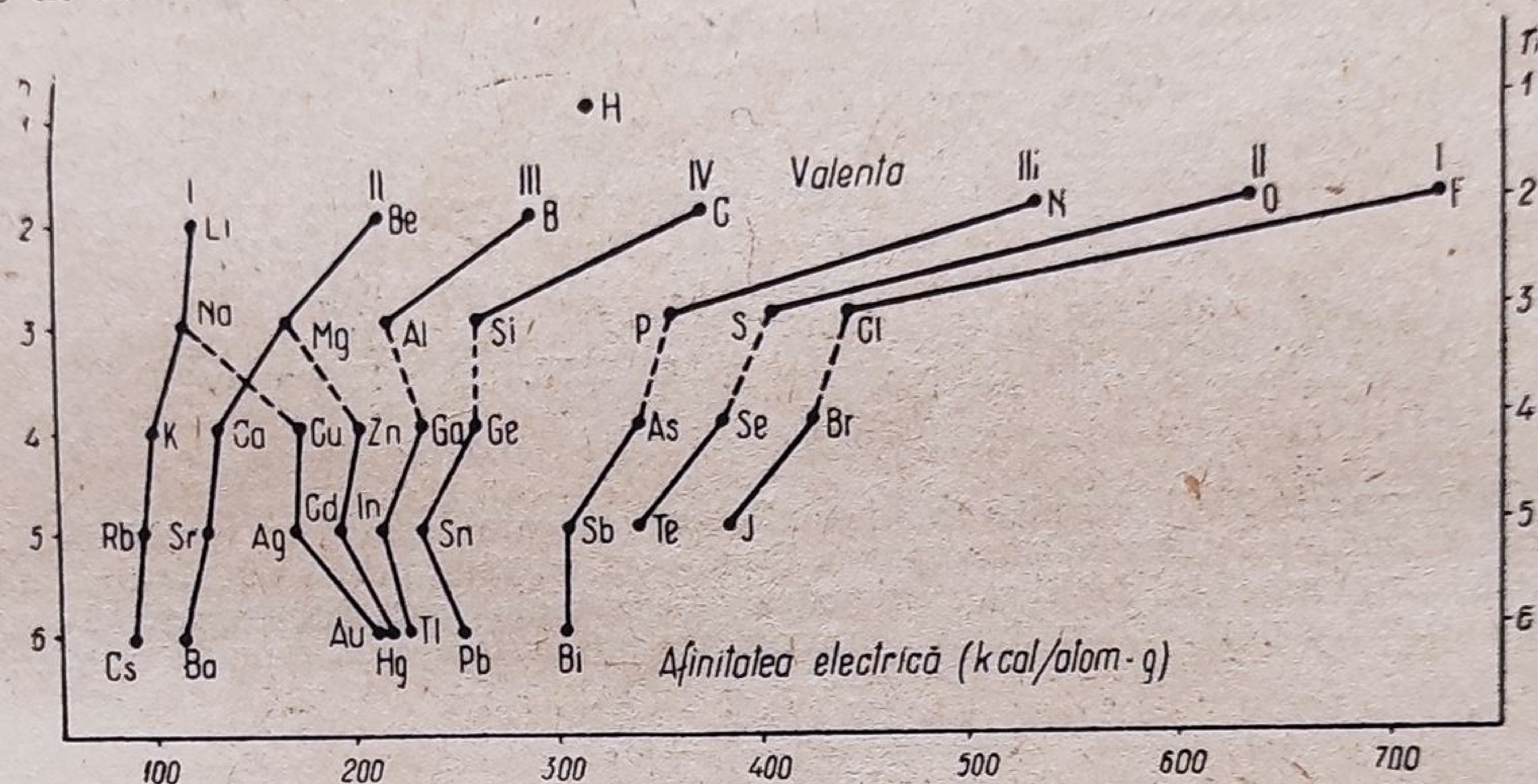


Fig. 441. — Afinitatea electrică a elementelor chimice.

cum și de bor. In sfârșit al treilea grup cuprinde restul de elemente la care hidrurile aferente n'au de obiceiu caracterul unor compuși chimici determinați, ci reprezintă mai curând *soluții* ale hidrogenului atomic în metalele respective. După poziția elementelor în sistemul periodic, acest ultim grup este oarecum intermediar între primele două.

1. Rezultate interesante ne dă compararea caracterului hidrurilor metalice, situându-le pe aceste în seria tensiunilor.

După cum se vede din fig. 442, caracterul hidrurilor variază destul de regulat în funcție de variația potențialelor electrodice ale metalelor respective.

Hidrurile cu formă de săruri ale Li — Cs și Ca — Ba reprezintă substanțe cristaline incolore care, în ceea ce privește compoziția lor, corespund formulelor EH și EH_2.

Hidrura	LiH	NaH	KH	CaH_2	SrH_2	BaH_2
Căldura de formare la legături (kcal) . . .	21,6	12,8	9,8	23,3	21,1	20,5

Ele conțin hidrogenul sub formă de ion negativ H^-, care prin caracterul său polarizant stă foarte aproape de ionii haogenilor. Acest fapt se vede din comparația pe care o dăm mai jos pentru valorile razelor efective și deformabilitate (fluorul fiind luat ca unitate):

Ionul	H^-	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Raza (Å)	1,54	1,33	1,81	1,96	2,20
Deformabilitatea	1,9	1	3,7	5,2	7,9

Prin însușirile lor fizice, hidrurile de tipul sărurilor seamănă foarte mult cu sărurile halogenate corespunzătoare. Contrar ultimelor, ele sunt totuși substanțe chimice foarte active, fapt care este direct legat de afinitatea destul de mică a hidrogenului cu electronul (17 kcal). Deoarece din cauza aceasta hidrurile de tipul sărurilor sunt instabile față de umezeală și de oxigenul din aer și

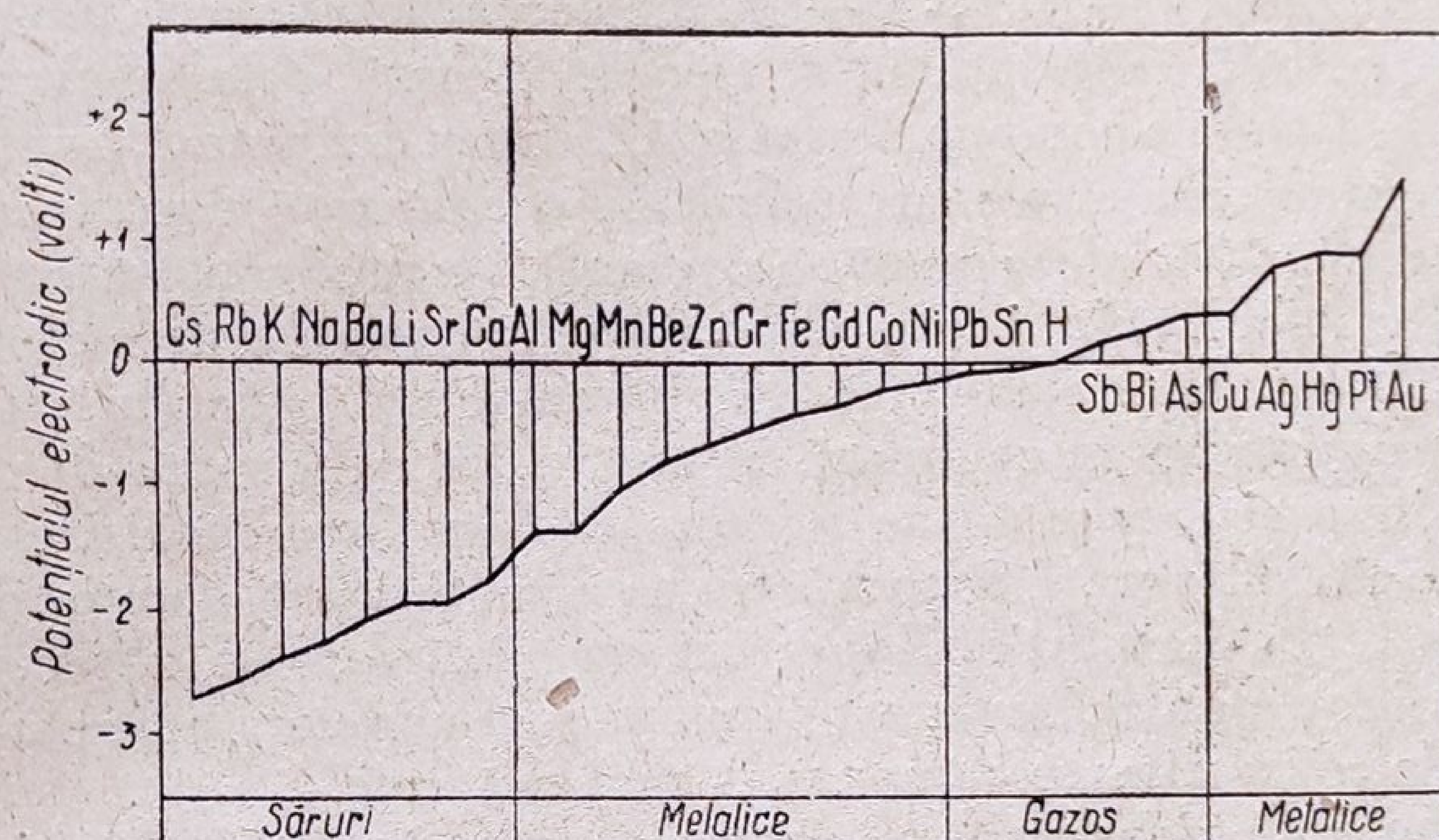
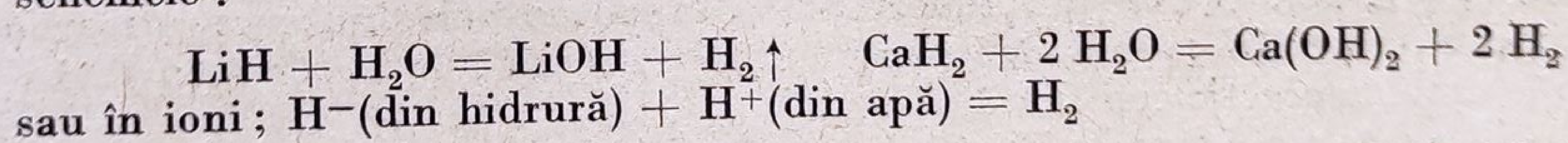


Fig. 442. — Hidrurile metalelor și seria tensiunilor.

în practică aproape că nu ne întâlnim cu ele. Dintre reacțiile hidrurilor de tipul sărurilor, importanța cea mai mare pentru caracteristica lor chimică o are reacția lor cu apa, care decurge energic cu degajare de hidrogen, de pildă, după schemele:



$$LiH + H_2O = LiOH + H_2\uparrow \qquad CaH_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,H_2$$

sau în ioni; H^-(din hidrură) + H^+(din apă) = H_2

2. Prin încălzirea la temperaturi suficient de înalte la presiuni obișnuită, toate hidrurile de forma sărurilor (afară de LiH care se topește la 680° fără să se descompună), încep să se descompună în metal și hidrogen înainte de a fi atins punctele de fuziune. Pentru derivații Na—Cs, începutul descompunerii vizibile este la aproape 400...450°, iar pentru hidrurile metalelor alcaline la 600...700°. Disocierea termică este însoțită de formarea soluțiilor de hidrogen în metalul ce se separă, ceea ce îi apropie de derivații pe care-i vom studia ceva mai jos, ai La, Th, etc.

Elementele din rândul 3...13 din perioadele mari (precum și Be, Mg și Al), prin reacție cu hidrogenul nu formează de regulă anumiți compuși chimici Aceasta rezultă din faptul că absorpția hidrogenului de către aceste metale (dacă aceasta are loc în general), mai depinde de obiceiu mult de temperatură și pre-

siune. Toate elementele studiate pot fi la rândul lor împărțite în mod sumar în grupuri separate. Primul grup dintre acestea cuprinde metalele din șirul 3...5, cel de al doilea metalele din șirul 6...10 și Cu, iar cel de al treilea Be, Mg, Al și metalele 11...13 (afară du Cu).

Metalele alcalino-pământoase care țin de șirurile 3...5 absorb cantități foarte mari de hidrogen, care cantități socotite în atom g se micșorează, de regulă, la trecerea de pe șiruri de jos în sus și dela stânga la dreapta. Foarte caracteristică pentru elementele studiate este micșorarea cantității de hidrogen pe care o absorb prin ridicarea temperaturii (sub presiune constantă), după cum se vede, de pildă, din datele pentru tantal (în atom g de H pe atom g de metal):

Temperatura (°C) . . .	17	530	730	1030	1330
Conținutul în hidrogen .	0,76	0,19	0,06	0,02	0,01

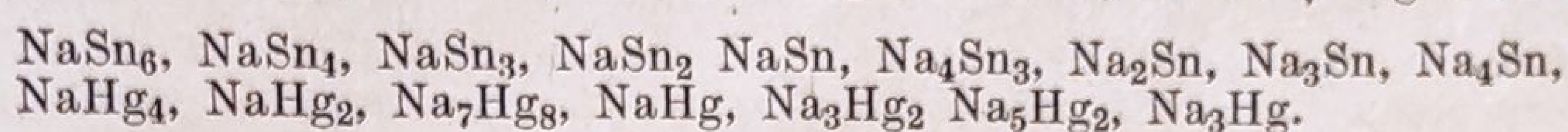
Starea soluției de hidrogen în metalele din șirurile 3...5 corespunde echilibrului după schema $E^+ + H^- \rightleftarrows E + H$. De aceea, între ele și hidrurile de forma sărurilor este posibilă în principiu o trecere înceată dela unele la altele. Un exemplu bun de astfel de compus îl prezintă hidrura de lantan. Lantanul metalic adsoarbe hidrogenul chiar la rece, degajând o cantitate destul de importantă de căldură (aproape 20 kcal pe gram-echivalent), iar produsul format corespunde aproximativ formulei LaH_3. Aceste două fapte apropie La de metalele alcalino-pământoase. Totuși, spre deosebire de compușii hidrogenului cu acestea din urmă, hidrura de lantan se colorează în negru, iar cantitatea de hidrogen depinde de presiune și începe să se micșoreze chiar la o încălzire slabă. Acest lucru ne spune că hidrogenul adsorbit nu se găsește legat chimic de lantan, ci se află doar în stare de soluție. Raporturi asemănătoare se observă de asemenea pentru toriu și pentru membrii familiei lantanidelor, adică a elementelor cu însușiri chimice exprimate comparativ mai puternic.

Pentru soluțiile hidrogenului în metalele din șirurile 6...10 (și Cu), formarea ionilor H^- nu mai este de loc caracteristică. Dimpotrivă, aici are loc o ionizare parțială a atomilor disolvați conform egalității : $H \rightleftarrows H^+ + O$. Adsorbția hidrogenului de către elementele acestei grupe este deseori însoțită de o mărire importantă a volumului metalului, păstrându-și totuși aspectul său exterior caracteristic. Spre deosebire de elementele din șirurile 3...5, creșterea temperaturii înlesnește de obiceiu, în cazul de față, creșterea solubilității hidrogenului (compară IV, § 1, 12). O excepție importantă o constitue paladiul, care adsoarbe hidrogenul din ce în ce mai slab până la 600°; iar până la 1500° această adsorpție rămâne practic constantă (fig. 413).

Elementele din șirurile 11...13 (afară de Cu), precum și Be, Mg și Al, nu disolvă aproape deloc hidrogenul molecular obișnuit. Indicații referitoare la reacția chimică cu hidrogenul molecular nu există decât pentru indiu, care prin încălzire dă o hidrură brună ; la 330° aceasta se descompune din nou în elementele componente. Pentru unele metale, la care ne referim aici, formarea superficială a hidrurilor nestabile se vede că poate avea loc sub acțiunea hidrogenului *atomic*.

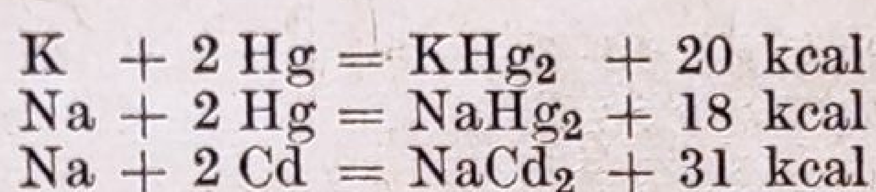
3. Destul de aproape de produșii reacției hidrogenului cu metalele din șirurile 6···10 stau diferiți compuși *intermetalici*, fapt care se constată în aliaje, cu ajutorul analizei termice. Compoziția lor, în cea mai mare parte nu are nicio legătură evidentă cu valența elementelor, după cum se vede din comparația de mai jos a unor formule simple de tipul

AB_7 : SbSn, $NiBi_2$, $PbPd_3$, $LaAl_4$, $MgZn_5$, $RbHg_6$, KCd_7, $AuZn_8$, KHg_9, $CaZn_{10}$, KCd_{11}, $NaZn_{12}$. Pentru aceeaşi pereche de elemente, cel mai des nu se observă formarea unuia, ci a mai multor compuşi intermetalici. De pildă, Na dă cu Sn şi Hg următoarele serii :

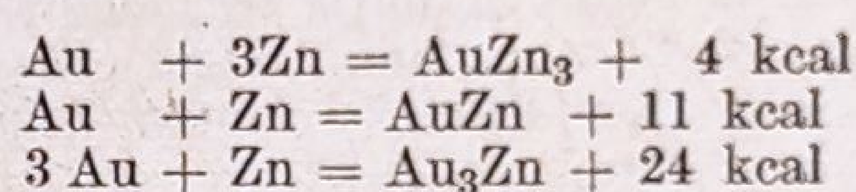


$NaSn_6$, $NaSn_4$, $NaSn_3$, $NaSn_2$ NaSn, Na_4Sn_3, Na_2Sn, Na_3Sn, Na_4Sn,
$NaHg_4$, $NaHg_2$, Na_7Hg_8, NaHg, Na_3Hg_2 Na_5Hg_2, Na_3Hg.

Din primul rând numai doi compuşi (Na_2Sn şi Na_4Sn) corespund valenţelor obişnuite ale elementelor, în cel de al doilea rând nu există niciun compus din acest fel. In această privinţă (şi în parte prin însuşiri) compuşii intermetalici seamănă foarte mult cu unii derivaţi metalici ai C, Si, B, As şi ai altor elemente, ce au un caracter metaloidic destul de slab. Mulţi compuşi intermetalici se formează din elemente, cu o degajare însemnată de căldură :



$K + 2\,Hg = KHg_2 + 20$ kcal
$Na + 2\,Hg = NaHg_2 + 18$ kcal
$Na + 2\,Cd = NaCd_2 + 31$ kcal



$Au + 3Zn = AuZn_3 + 4$ kcal
$Au + Zn = AuZn + 11$ kcal
$3\,Au + Zn = Au_3Zn + 24$ kcal

Formarea unui asemenea compus poate fi uneori rezultatul unei reacţii chimice în soluţie. De pildă, la reacţia $Zn(CN)_2$ cu sodiul metalic în amoniac lichid, precipită $NaZn^o$. Reacţia are loc după ecuaţia :



$$4\,Zn(CN)_2 + 9\,Na = 8\,NaCN + NaZn_4.$$

In acelaşi fel, acţiunea Pb metalic asupra unei soluţii de sodiu în amoniac lichid duce la formarea unui precipitat alb de Na_4Pb în exces de Pb, care se disolvă din nou în urma trecerii lui în Na_4Pb_9 (cu o culorare în verde a lichidului).

Reţelele cristaline ale diverşilor compuşi intermetalici pot fi de cele mai diferite tipuri. Astfel, SbSn cristalizează după tipul NaCl (fig. 302), In Sb, după tipul NiAs (fig. 386), Mg_2Pb, după tipul CaF_2 (fig. 305) etc. Mulţi compuşi intermetalici se topesc fără să se descompună, deci sunt suficient de stabili, nu numai în stare solidă, ci şi în stare lichidă. La aceştia punctele de fuziune ale compuşilor depăşesc uneori foarte mult punctele de de fuziune ale metalelor ce le compun. De pildă, Li se topeşte la 179°, iar Bi la 271°, în timp ce compusul LiBi se topeşte la 415°, iar compusul de forma Li_3Bi de abia numai la 1145°.

Formarea compusului intermetalic este însoţită de obiceiu de o micşorare mai mult sau mai puţin bruscă a *conductibilităţii electrice* a sistemului. Astfel conductibilitatea relativă a magneziului (Hg = 1) este egală cu 21, a staniului cu 8, iar a compusului Mg_2Sn doar cu 0,1.

La trecerea curentului electric printr'un compus intermetalic ce conţine aliaje lichide, cele două părţi componente trec la poli diferiţi. De pildă, în aliajul potasiului cu sodiul (KNa_2), potasiul se duce la catod, iar sodiul la anod. Deseori electroliza compusului intermetalic se desfăşoară strict după legea lui Faraday, adică la fel ca şi la sărurile obişnuite. Astfel se comportă de obiceiu Na_4Pb_9 disolvat în amoniac lichid, la a cărui electroliză vin patru atomi de sodiu la catod, iar la anod nouă atomi de plumb.

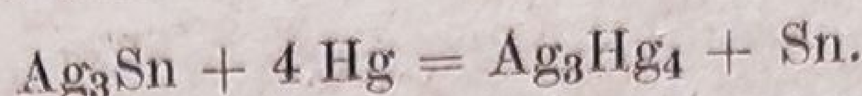
Observaţii interesante s'au făcut la trecerea curentului continuu prin unele amalgamuri. Astfel în amalgamurile de Li şi Bi, primul metal, independent de concentraţia lui, se duce la catod, cel de al doilea la anod. Altfel se prezintă cazul amalgamurilor de Na, K şi Ba : la concentraţii mici ale metalului (respectiv mai puţin de 2, 2,5 şi 2,7%), el se strânge la anod, iar la concentraţii mai mari la catod. Judecând după aceste rezultate, se poate crede că aici mai curând nu se petrece o electroliză obişnuită, ci o electroliză a particulelor coloidale ce se formează în aliaj, iar variaţia direcţiei de mişcare este determinată de reîncărcarea lor.

Nu există încă o teorie generală care să explice compoziţia compuşilor intermetalici şi să indice limitele formării lor. Se constată numai că elementele aceluiaşi şir, situate în perioade mari, precum şi analogii lor (de exemplu Cu, Ag şi Au sau Zn, Cd şi Hg), nu formează între ei compuşi. Pentru formarea compuşilor intermetalici este astfel necesară existenţa unei deosebiri mai puternice între însuşirile ambelor elemente decât aceea care se manifestă în şirurile asemănătoare. Totuşi e posibil ca o astfel de deosebire să nu aibă importanţă. De exemplu, Mg dă compuşi cu zincul ($MgZn_2$, $MgZn_5$) şi cu calciul (Ca_3Mg_4).

Pe de altă parte, un rol important îl joacă probabil raporturile *volumetrice* la formarea compuşilor intermetalici. Aceasta se observă în special la amalgamurile metalelor alcaline ;

la trecerea dela Li spre Cs, adică pe măsura creşterii volumului elementului, se constată o tendinţă de creştere a lui x în formula EHg_x, cu o deplasare a stabilităţii maxime a compuşilor în aceeaşi direcţie.

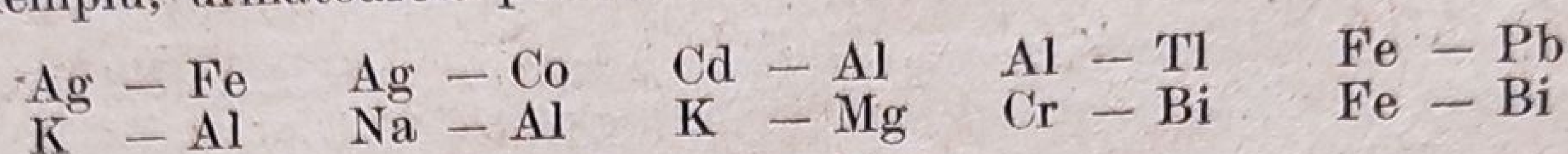
Unii compuşi intermetalici îşi găsesc o aplicaţie practică directă. De exemplu, pasta pentru plombarea dinţilor se obţine adesea prin amestecarea pulberii de AgSn cu mercurul. Intărirea ce se produce este determinată de reacţia ce are loc după schema:



$$Ag_3Sn + 4\,Hg = Ag_3Hg_4 + Sn.$$

4. De formarea compuşilor intermetalici sete uneori legată schimbarea *însuşirilor magnetice* ce se observă la *aliaje*. De exemplu aliajul nemagnetic al Cu cu 30% Mn devine — dacă introducem în el elemente ca Al, Sn, As, Sb sau Bi, — foarte magnetic (XIV, § 1, 27). Acest caz este foarte interesant, deoarece niciun metal ce intră în compoziţia acestui aliaj nu este câtuşi de puţin feromagnetic.

5. La fel după cum există elemente ce nu adsoarbe deloc hidrogenul, se cunosc metale care nu se disolvă reciproc, chiar dacă sunt în stare lichidă. In această categorie intră, de exemplu, următoarele perechi:



Ag — Fe	Ag — Co	Cd — Al	Al — Tl	Fe — Pb
K — Al	Na — Al	K — Mg	Cr — Bi	Fe — Bi

Adeseori metalele topite se amestecă doar parţial. In asemenea cazuri se observă de obiceiu că metalul mai greu fuzibil disolvă mai mult metal uşor fuzibil decât invers. Cel mai des are totuşi loc un amestec total în stare lichidă (în special, dacă metalele sunt situate aproape unul de celălalt în sistemul periodic.

Contrar variaţiei mai mult sau mai puţin lente a însuşirilor la hidrurile tipice de forma sărurilor cât şi la soluţiile hidrogenului în metale, trecerea dela forma de sare la acea gazoasă se face brusc. La fel cu metalele din şirurile 11...13, care formează hidruri gazoase, elementele din şirurile 14...17 şi analogii lor din perioadele mici (precum şi B) în stare solidă nu disolvă practic hidrogenul, şi uneori nici nu se unesc cu el, pe cale indirectă. Pe orice cale ar fi obţinute, hidrurile acestor elemente sunt totuşi mai mult sau mai puţin stabile.

Fifg. 443. — Legea amestecării hidrurilor.

6. Radicalii hidrurilor şi moleculelor ce se formează prin asocierea succesivă a hidrogenului la elementele uşoare din grupele IV...VII, se pot situa în schema din fig. 443, aşa numita *lege a amestecării hidrurilor*. Această schemă arată că atomii iniţiali care asociază hidrogenul, devin oarecum analogi cu atomii situaţi la dreapta lor. De exemplu moleculele de FH, OH_2, NH_3 şi CH_4 sunt un fel de analogi ai Ne, radicalii OH, NH_2, CH_3 sunt analogi ai halogenilor etc. Aceste trăsături de asemănare se manifestă în multe privinţe (în special cele în legătură cu valoarea numerică a valenţei). De exemplu, în structura compuşilor organici, radicalii OH, NH_2 şi CH_3 corespund unui atom de halogen, radicalii NH şi CH_2 unui atom de oxigen, radicalul CH unui atom de azot.

Un interes deosebit îl prezintă ionii complecşi ai *fluoroniului* ($FH^+{}_2$), *oxoniului* $OH^+{}_3$ şi *amoniului* $NH^+{}_4$, care sunt analogi cu cationii metalelor alcaline, (cu care se aseamănă printr'o serie de însuşiri). Stabilitatea acestor ioni creşte repede pe şirul dat: în timp ce sărurile de amoniu sunt foarte numeroase, sărurile de oxoniu sunt mult mai puţin cunoscute, iar dintre derivaţii în stare liberă sau reparat percloratul $[FH_2]ClO_4$ (cu punctul de fuziune + 58°) şi fluoroboraul, foarte nestabil ($[FH_2]BF_4$). Ionul fluoroniului se formează, după cum se pare, la disolvarea HF în acid sulfuric 100%.

Formarea multor hidruri gazoase din elemente este în legătură cu adsorpția de energie (fig. 444). Temperaturile de fierbere ale hidrurilor elementelor din perioadele 3...5 arată aproximativ aceeași variație ca și la gazele inerte corespunzătoare (fig. 445).

Bazându-ne pe această analogie putem calcula valorile probabile ale temperaturilor de fierbere a hidrurilor din perioada 6, temperaturi care nu se cunosc experimental până acum (vezi liniile punctate din fig. 445); se obțin următoarele mărimi aproximative:

PbH_4	BiH_3	PoH_2	(Nr. 85)H
-13^0	$+22^0$	$+37^0$	$+4^0$

Devierile brusce ale temperaturilor de fierbere ale H_2O, HF și NH_3 (în parte și HCl și H_2S) sunt determinate de o *asociere* puternică a moleculelor în stare lichidă. După cum rezultă din datele fig. 445, valorile temperaturilor de

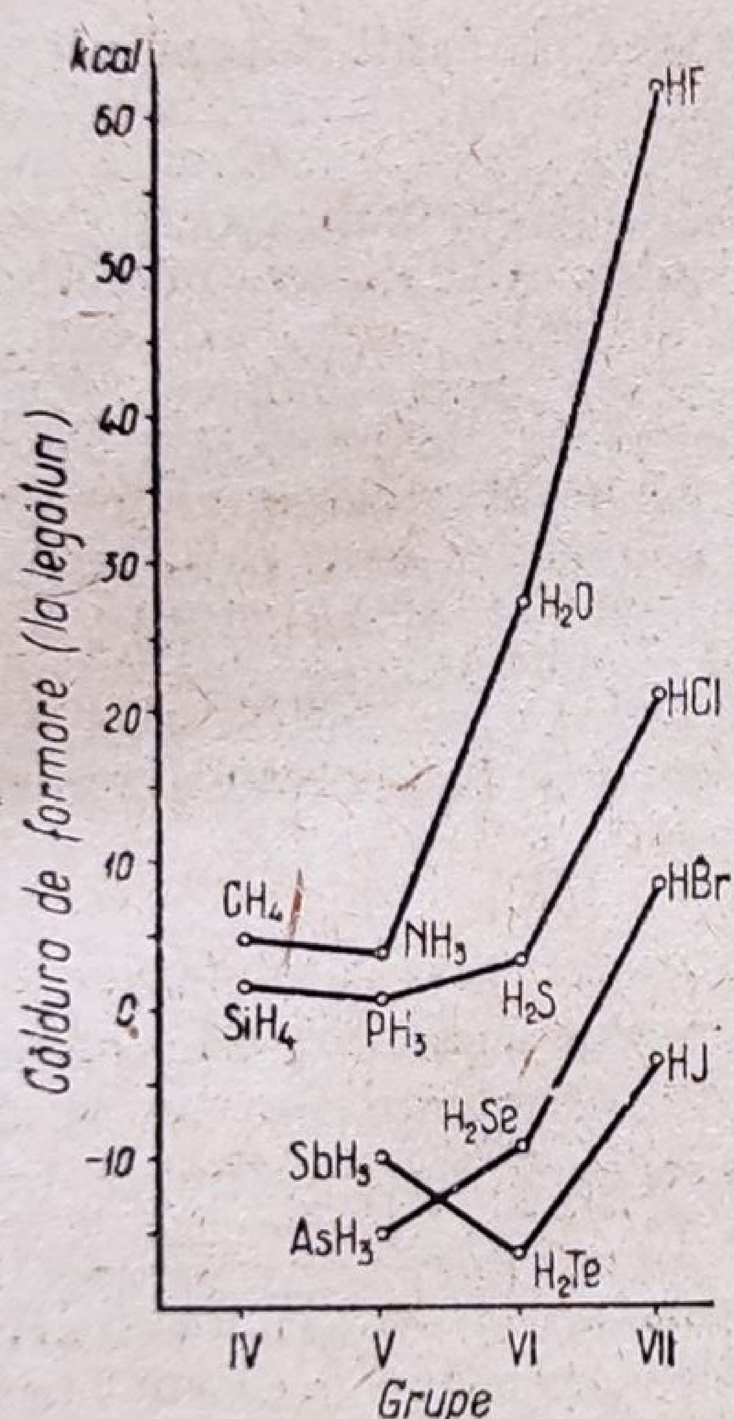


Fig. 444. — Temperatura de formarea ale hidrurilor gazoase.

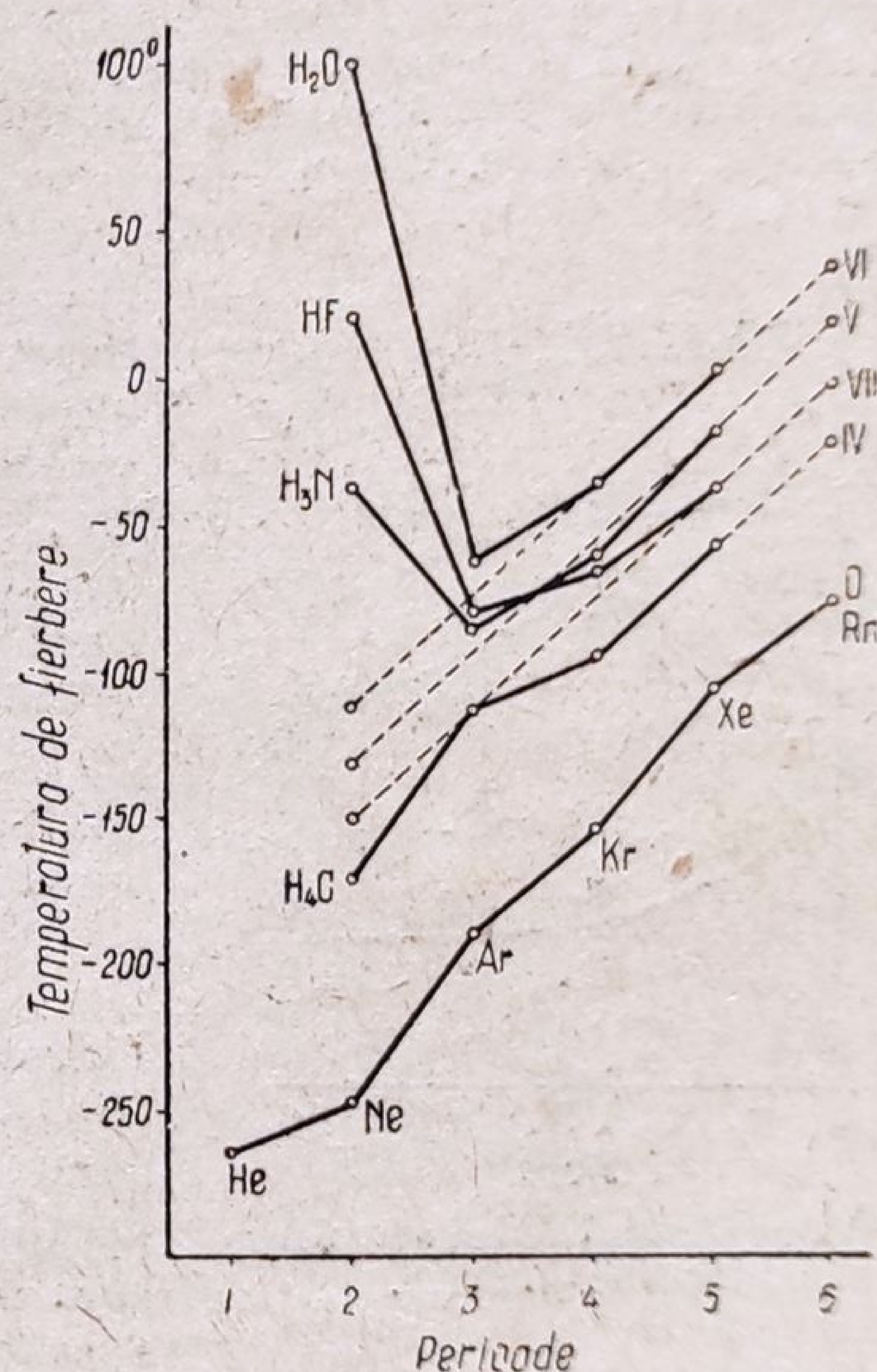


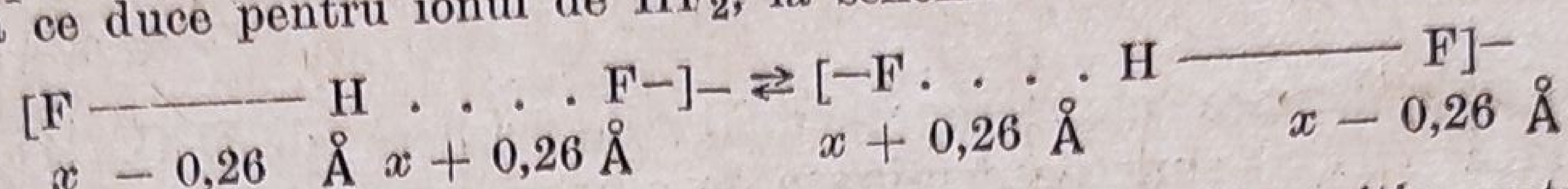
Fig. 445. — Punctele de fierbere a hidrurilor gazoase.

fierbere ale substanțelor studiate ar fi trebuit, în lipsa asocierii, să fie la — 120, resp. — 150 și — 135° (— 112 și — 80°).

7. Asocierea moleculelor, caracteristică unui șir de hidruri gaziforme, se efectuează în special în dauna formării *legăturilor hidrogenice* (IV, § 4, 5). In problema despre esența acestora din urmă există actualmente trei puncte de vedere:

După reprezentările de mai de mult şi care s'au schiţat la însăşi stabilirea existenţei legăturilor hidrogenice, acestea sunt de „*dare şi acceptare*" (IX, § 2, 2), adică în principiu nu se deosebesc de un şir întreg de alte legături complexe. De exemplu ionul de HF_2^-, din acest punct de vedere, se desemnează prin schema $\left(:\ddot{F}\ :\ H\ :\ \ddot{F}:\right)^-$ Totuşi funcţionarea ca „acceptor" cere ca hidrogenul să utilizeze un nivel energetic superior, $2s$, fapt care constitue o obiecţie fundamentală împotriva acestui fel de a vedea lucrurile.

Dintr'un alt punct de vedere, susţinut de Pauling, legătura hidrogenică trebue considerată ca *pur ionică*, ceeace pentru ionul de HF_2 dă structura $\left(\bar{F}\ \overset{+}{H}\ \bar{F}\right)^-$ In sfârşit, cel de al treilea punct de vedere presupune o valoare diferită pentru ambele legături ale protonului, ceea ce duce pentru ionul de HF_2, la schema :



$$[\underset{x\,-\,0{,}26\ \text{Å}}{F\text{———}H}\ .\ .\ .\ .\ \underset{x\,+\,0{,}26\ \text{Å}}{F}]^- \rightleftarrows [\underset{x\,+\,0{,}26\ \text{Å}}{-F\ .\ .\ .\ .\ H}\ \underset{x\,-\,0{,}26\ \text{Å}}{\text{———}F}]^-$$

Aici poziţiile indicate pentru proton sunt mai avantajoase decât poziţia centrală cu 33 kcal/ion g (Glocker şi Ivens, 1942). Deoarece distanţele internucleare variază în cazul acesta, rezonanţa nu trebue să aibă loc (III, § 4, 4). Totuşi, din valoarea identică a ambilor F din ionul HF− rezută necesitatea existenţi acestor structuri. Acest lucru este posibil numai în dauna „salturilor" permanente ale protonului dela un fluor la altul, fapt ce pare foarte îndoielnic în raport cu realitatea.

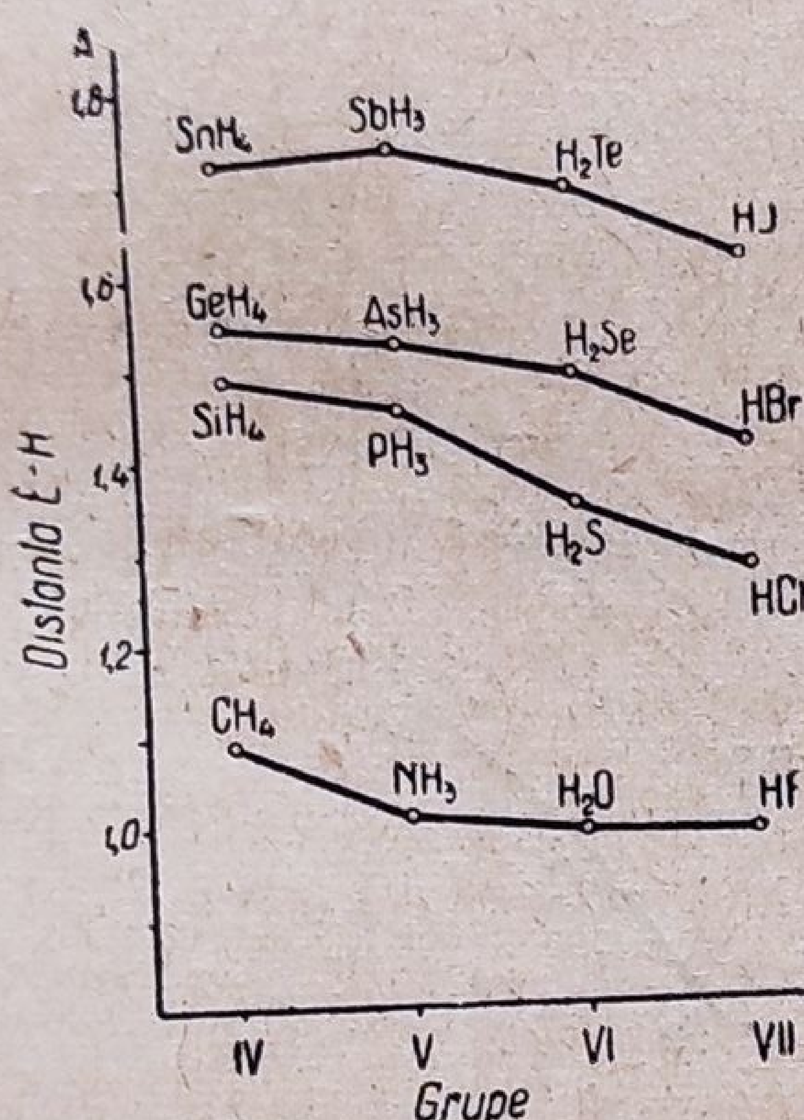


Fig. 446. — Distanţele internucleare în hidrurile gazoase.

Cea mai justă este probabil sinteza primelor două puncte de vedere : la fel cu oricare legătură de valenţe ori de complex, aceea hidrogenică poate fi considerată ca pe când dela suprapoziţia stării nepolare şi a celei ionice. Utilizarea nivelului $2s$ nu necesită, în cazul de faţă, o energie de excitare, deoarece protonul este un „acceptor" al perechii electronice străine. Prin hibridizare (X, § 2, 2), ultimii cu energia mai dinainte existentă, formează lângă proton orbite *moleculare* noi, care nu mai corespund ecuaţiilor cuantice ale atomului izolat de hidrogen. Calculul polarităţii legăturilor după valorile afinităţii electrice ($E = 156$, $E = 721$) ne dă $p = 0{,}65$, adică legăturile în ionul de HF_2 sunt aproximativ 1/3 nepolare şi 2/3 ionice.

Distanţele internucleare din moleculele hidrurilor gazoase variază destul de regulat (fig. 446). Polaritatea moleculelor se micşorează repede la trecerea dela stânga spre dreapta în grupele IV...VII şi de sus în jos (fig. 447 ; datele pentru SbH_3, H_2Se şi H_2Te sunt orientative). Micşorarea polarităţii hidrurilor gazoase este însoţită de o slăbire a tendinţei lor de asociere (vezi fig. 445), precum şi de o creştere a razelor efective din reţeaua cristalină. De exemplu, pentru HCl, H_2S şi PH_3 avem următoarele valori ale acestor raze : 1,29 Å, resp2,05 Å şi 2,23 Å.

La trecerea prin grupele sistemului periodic, de sus în jos, *stabilitatea* hidrurilor gazoase respective se micşorează repede. Deosebit de mică este stabilitatea în perioada a 6-a, din care cauză hidrurile de Pb, Bi şi Po încă n'au fost obţinute. Micşorarea stabilităţii are loc şi la trecerea prin perioadele sistemului, dela dreapta spre stânga. In perioadele 2, 3 şi 4 aceasta variază destul de regu-

lat, în timp ce în perioada a **5**-a se observă unele abateri dela regula generală, abateri care sunt redate printr'o stabilitate mai redusă a TeH_2 față de SbH_3.

In raport cu apa, toate hidrurile gazoase pot fi subîmpărțite în diferitele tipuri arătate în comparația de mai jos :

Tipul	Grupul din sistemul periodic	Elementele	Caracterul reacției cu apa	Exemplu de reacție
A	III, IV	B, Si	Descompunere cu degajare de H_2	$SiH_4 + 4\ H_2O = Si(OH)_4 + 4\ H_2$
B	IV, V	C, Ge, Sn, P, As Sb	Nu reacționează	—
C	V	N	Captarea ionilor de H+	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
D	VI	O, S, Se, Te	Disocierea slab acidă	$H_2O + H_2S \rightleftarrows H_3O + HS,^-$
E	VII	F, Cl, Br, J	Disocierea puternic acidă	$H_2O + HCl \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$

8. Energiile legăturilor de valență ale hidrogenului în hidrurile gazoase au următoarele valori :

H — F	H — Br	H — O	H — N	H — P	H — C
148	88	110	93	76	104
H — Cl	H — J	H — S	H — Se	H — As	H — Si
103	71	83	65	57	75

Datele de mai sus arată că aceste legături sunt mai puțin solide în majoritatea cazurilor, decât legătura H — H din molecula de hidrogen (energia legăturii 104 kcal).

9. Polaritatea legăturilor din hidrurile cele mai simple de tipul EH_x poate fi evaluată plecând dela valorile afinității electrice ale elementelor respective (§ 1, 17). Mai trebue însă să ținem seama și de efectul pătrunderii H+ în pătura cu 18 electroni a ionilor, care H+ poate fi eliminat prin înlocuirea valorii obișnuite a afinității electrice a hidrogenului (312 kcal) cu alte valori efective, 334 kcal pentru perioada a 4-a și 350 kcal pentru perioada a 5-a. Dăm mai jos o tabelă a valorilor calculate pentru p_{HE}.

CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
0,085	— 0,09	— 0,12	— 0,20	0,26	0,06	0,01	— 0,07
				(0,28)	(0,05)	(0,01)	

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	HF	HCl	HBr	HJ
0,34	(0,13)	0,07	— 0,01	0,40	0,18	0,12	0,05
(0,33)	(0,10)			(0,44)	(0,17)	(0,12)	(0,05)

In paranteze sunt indicate valorile polarităților plecând dela datele experimentale directe (structura spațială și momentul dipolic din perechile respective).

10. Luând ca punct de plecare polaritatea redusă a legăturii C — H, ne putem aștepta ca radicalii hidrocarburilor (CH_3, C_2H_5 etc.) să manifeste o asemănare bine determinată cu atomul de hidrogen.La compararea hidrurilor gazoase cu compușii *alchilici* ai elementelor, această asemănare se observă efectiv. Totuși ultimii prezintă și o serie de particularități.

La înlocuirea hidrogenului în hidrurile gazoase, cu radicali alchilici, stabilitatea compușilor înregistrează de obiceiu o creștere bruscă. De exemplu, PbH_4 se descompune dela sine în elementele componente, chiar în condiții obișnuite, în timp ce $Pb(CH_3)_4$, care e incolor, fierbe la 110° fără a se descompune. In grupele V și VI are loc concomitent o creștere a tendinței către reacțiile de adiție De exemplu AsH_3 nu se combină cu HJ, în timp ce $As(CH_3)_3$ adiționează ușor o moleculă de CH_3J formând complexul $[As(CH_3)_4]J$.

Hidrurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase, de forma sărurilor, sunt mai stabile decât compușii alchilici corespunzători. Ultimi se autoaprind în contact cu aerul.

iar cu apa reacționează atât de violent, încât adesea ori se petrec explozii. Relativ mai stabil este *litiu-etilul* alb cristalin (LiC_2H_5), care se topește la 95° fără să se descompună, dar totuși se autoaprinde în aer. De asemenea $Be(CH_3)_2$ și $Mg(CH_3)_2$, de culoare albă, se autoaprind în contact cu aerul. Prin încălzire fără oxigen, ambii distilă, iar apa îi descompune violent formând metan și hidroxidul corespunzător.

Trimetil-borul $[B(CH_3)_3]$ reprezintă un gaz incolor, (temperatura de fierbere 20,2°, temperatura de topire 153°), stabil în raport cu apa și acizii diluați; se oxidează energic în aer. Determinarea densității vaporilor lui arată o formulă simplă, în timp ce hidrura de bor corespunzătoare (B_2H_6) are o formulă dublă. La fel ca și B_2H_6 și BF_3 *trimetil-borul* anexează ușor amoniacul, formând cristale incolore cu compoziția $(CH_3)_3B \cdot NH_3$, care se topește ușor la 56°. Acțiunea acizilor asupra acestui compus duce la desprinderea $B(CH_3)_3$.

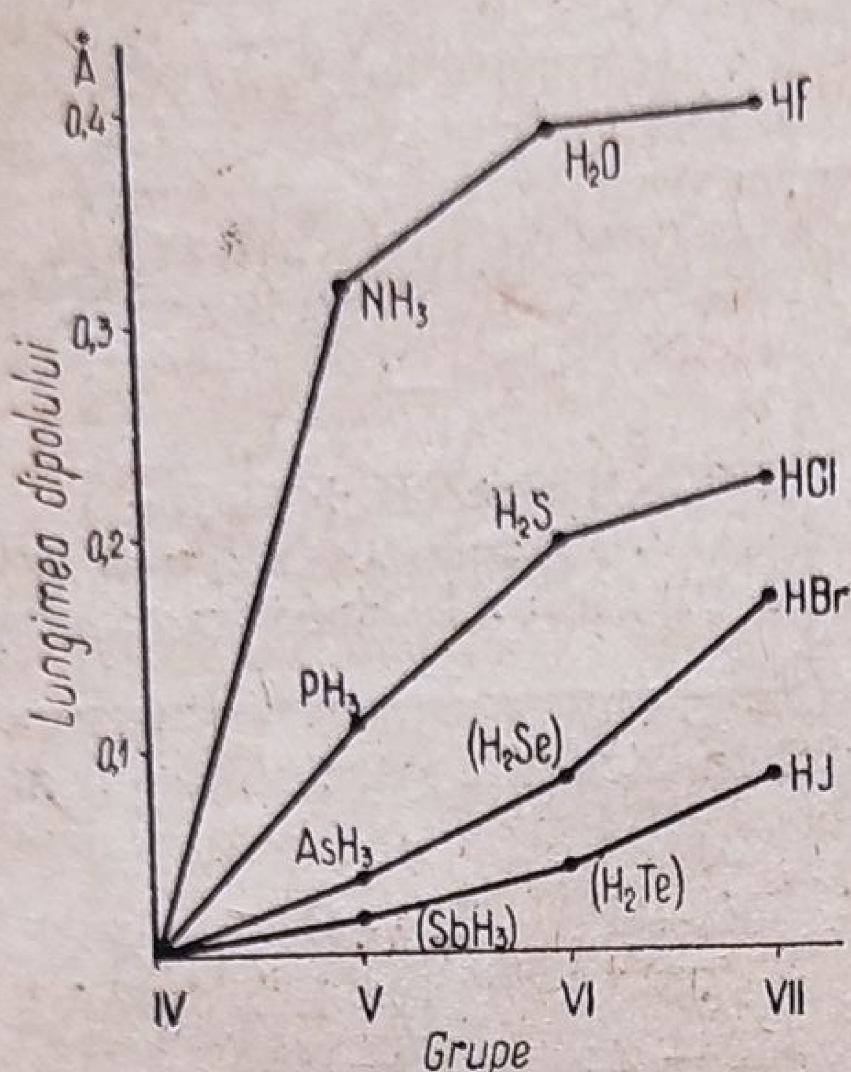


Fig. 447. — Polaritatea molecule hidrurilor gazoase.

Spre deosebire de bor (precum și de Ga și In) *aluminiul* dă derivați simpli alchilici, care corespund formulelor bimere Al_2R_6. In special faptul acesta se referă la $Al_2(CH_3)_6$ (temperatura de fuziune + 15°, temperatura de fierbere + 125°), a cărui moleculă, admințând o structură asemănătoare cu etanul, este caracterizată prin următorii parametri : $d_{AlAl} = 2{,}02$ Å, $d_{AlC} = 2{,}01$ Å, $\measuredangle$ CAlAl = 100°. La 70° $Al(CH_3)_3$ există pe deplin în formă bimeră, la 156°, 35% din numărul total al moleculelor sunt disociate. Energia de disociere a bimerului corespunde cu 20 kcal/mol g, adică este cu puțin mai mică decât la halogenurile aluminiului (XI § 2, 28). Deoarece ultimul este cel mult trivalent, existența compușilor de acest fel nu a putut fi explicată pe baza schemelor obișnuite ale valențelor. O explicație satisfăcătoare a acestei structuri nu a fost încă adusă.

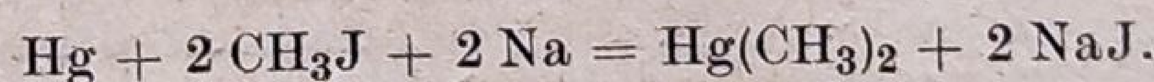
Pentru elementele din șirurile 3...10 ale perioadelor mari este caracteristică formarea compușilor alchilici care însă se cunosc la puțini din ele (de exemplu Cr, Pt). Această formare nu este tipică nici pentru elementele din șirurile 11 și 13 (exceptând azotul și taliul). Dimpotrivă, compușii alchilici din șiru 12 se referă la acei cunoscuți mai de multă vreme. Stabilitatea lor crește la trecerea dela Zn la Cd și apoi la Hg ; în timp ce $Zn(CH_3)_2$ (temperatura de topire − 29°, temperatura de fierbere + 44°) se autoaprinde în aer și reacționează violent cu apa, $Hg(CH_3)_2$ (temperatura de fierbere + 93°), nu reacționează cu oxigenul din aer și nici cu apa.

Dimetil-mercurul este o substanță obișnuită de bază pentru obținerea produșilor alchilici ai multor altor metale. Aceștia se formează în urma reacțiilor corespunzătoare, de exemplu după schema :



$$Mg + Hg(CH_3)_2 = Mg(CH_3)_2 + Hg.$$

Dimetil-mercurul pur se poate obține prin acțiunea amalgamului de sodiu asupra iodurii de metil :



$$Hg + 2\,CH_3J + 2\,Na = Hg(CH_3)_2 + 2\,NaJ.$$

Acesta reprezintă un lichid greu, incolor, cu miros caracteristic dulceag, care distilă fără să se descompună. Vaporii săi sunt foarte otrăvitori.

Un compus metalo-organic foarte important din punct de vedere practic este *tetra etilul de plumb* $Pb(C_2H_5)_4$, lichid incolor care fierbe la + 82° (sub o presiune de 11 mm). Acest compus e utilizat pe larg ca adaus la benzină, ceea ce determină o creștere a cifrei sale octanice (X, § 3, 22). Prin încălzirea la 400° $Pb(C_2H_5)_4$ se descompune punând în libertate plumbul. Vaporii lui sunt foarte otrăvitori.

In afară de compușii alchilici propriu ziși, în care toate valențele sunt ocupate de radicali ai hidrocarburilor, este foarte caracteristică formarea de produși pentru un șir de elemente (Hg, As, Sn, etc.) de înlocuire, incompletă cu grupuri dealchili. De exemplu,

sărurile de mercur reacţionează direct cu mulţi compuşi organici după schema generală (R = alchili, X = anion monovalent):



$$RH + HgX_2 = RHgX + HX.$$

Ca exemplu de compuşi de acest fel poate servi *clorura de metil-mercur* (CH_2HgCl), cristale incolore foarte volatile, sublimând uşor şi fierbând la 170°. Prin acţiunea oxidului de argint umed asupra acesteia se formează derivatul hidroxilic corespunzător (CH_3HgOH), care constitue o bază puternică. In această clasă de compuşi intră în special unele substanţe otrăvitoare ca de exemplu *metildiclorarsenul* (CH_3AsCl_2). Este interesant că derivaţii cationului $[(CH_3)_2Tl]^+$ ce intră în acelaşi grup seamănă foarte mult prin unele însuşiri cu compuşii respectivi ai Tl^+. Astfel şi $(CH_3)_2TlOH$ şi $TlOH$ sunt baze puternice, solubilitatea lor pe şirul F^- — J^- scăzând repede.

Compuşii alchilici ai metalelor (sau compuşii *organo-metalici*) se caracterizează prin alte câteva particularităţi interesante. Astfel *trietil-stibiul* (temperatura de topire — 98°, temperatura de fierbere 161°), prin reacţie cu HCl concentrat, elimină hidrogenul din el după schema:



$$(C_2H_5)_3Sb + 2\,HCl = (C_2H_5)_3\,SbCl_2 + H_2.$$

Adiţia a trei grupe etilice la stibiu duce prin urmare la o slăbire atât de mare a legăturii celor doi electroni periferici rămaşi, încât stibiul trivalent începe să reacţioneze ca un atom metalic tipic.

Printre compuşii organo-metalici, unii sunt coloraţi, cum sunt de pildă mulţi derivaţi ai staniului şi plumbului bivalent. Descompunerea unora dintre aceştia are loc prin încălzire, după schemele:



$$3\,PbR_2 = Pb + Pb_2R_6 \quad \text{şi} \quad 2\,Pb_2R_6 = Pb + 3\,PbR_4.$$

Compuşii alchilici, care corespund stadiului intermediar de descompunere a Pb_2R_6, nu numai că pot fi izolaţi în stare liberă, dar se prezintă ca substanţe destul de stabile. Dimeria lor este dovedită prin cercetări magnetice şi confirmată de determinările structurale directe pentru $Pb_2(CH_3)_6$: molecula lor are o structură asemănătoare etanului, cu parametri d_{PbPb} = 2,88 Å şi d_{PbC} = 2,25 Å. Substanţele de acest tip sunt exponenţii unici ai compuşilor individuali ai plumbului şi staniului, la care se realizează legăturile Sn—Sn şi Pb—Pb. Din însăşi exemplele date se poate vedea cât de interesantă este chimia compuşilor organo-metalici.

§ 3. **Compuşii halogenaţi**. Deoarece în reacţia cu halogenii, marea majoritate a elementelor se comportă ca metale, mărimea maximă teoretic posibilă pentru x în formula $EHal_x$ coincide de obiceiu cu numărul ce corespunde grupei E din sistemul periodic. Totuşi, în realitate, acest lucru nu este nici pe departe atins. Dacă valenţa maximă a elementului dat în raport cu diferiţii halogeni nu este una şi aceeaşi, atunci la trecerea în rândul F — Cl — Br — J, ea este întotdeauna în legătură cu micşorarea ei.

1. Pe şirul F—Cl—Br—J are loc concomitent o scădere a afinităţii halogenului pentru electron (VII, § 4), creşterea razei ionului Hal^- şi sporirea deformabilităţi sale. Toţi aceşti factori nu influenţează în aceeaşi direcţie asupra posibilităţii de manifestare a valenţei maxime la E. Cu cât este mai mică *activitatea* chimică a metaloidului, cu atât mai mic este numărul electronilor de valenţă, care pot fi îndepărtaţi de către atomii lui dela atomul E. Pe măsura creşterii razei anionului, pentru păstrarea mărimii x în formula $EHal_x$ pot interveni piedici legate de raporturi pur volumetrice (XIV, § 3). In sfârşit, sporirea *deformabilităţii* ionilor de Hal^- determină mărimea tendinţei de scădere a cifrei de coordinaţie (XIII, § 3), fapt care la elementele polivalente este inevitabil legat de micşorarea concomitentă a valenţei. Acţiunea comună a celor trei termeni condiţionează existenţa legii schiţate mai sus.

In grupele I — IV din sistemul periodic, *valenţa maximă* a elementelor constatată în mod practic la compuşii lor halogenaţi coincide mai întotdeauna cu aceea caracteristică. Excepţiile au loc numai pentru Cu, Ag şi Au. Dimpo-

trivă, în grupele V — VIII, valența teoretică posibilă nu este atinsă de cele mai multe ori nici la fluoruri.

Stabilitatea compușilor halogenați la încălzire, pe șirul F — Cl — Br — J, se micșorează întotdeauna. Descompunerea lor termică este însoțită de formarea halogenurilor inferioare corespunzătoare, fiecare dintre ele (la o presiune dată a vaporilor de halogen) este stabilă numai între anumite limite de temperatură. De exemplu, pentru halogenurile platinei (sub presiunea vaporilor de halogen de 1 at.) sunt caracteristice domeniile de stabilitate arătate sistematizat în fig. 448 și care corespund următoarelor temperaturi (^0C) : =

Anionul		Valența Pt 2		Λ	0
Cl	< 370	370—435	435 — 581	581 — 583	> 583
Br	< 335	335—405	405 — 410	—	> 410
J	< 263	263—272	272 — 355	—	> 355

Din datele de mai sus rezultă o consecință principială deosebită : valențele elementelor pe care le observăm de obiceiu au numai valori *relative*, deoarece, ele corespund unor condiții exterioare arbitrar alese. Dacă, de exemplu, am studia chimia platinei nu la temperaturile obișnuite, ci la 400^0, atunci ar trebui să spunem că în compușii cu clorul și bromul platina este maximum trivalentă, iar cu iodul nu formează de obiceiu compuși.

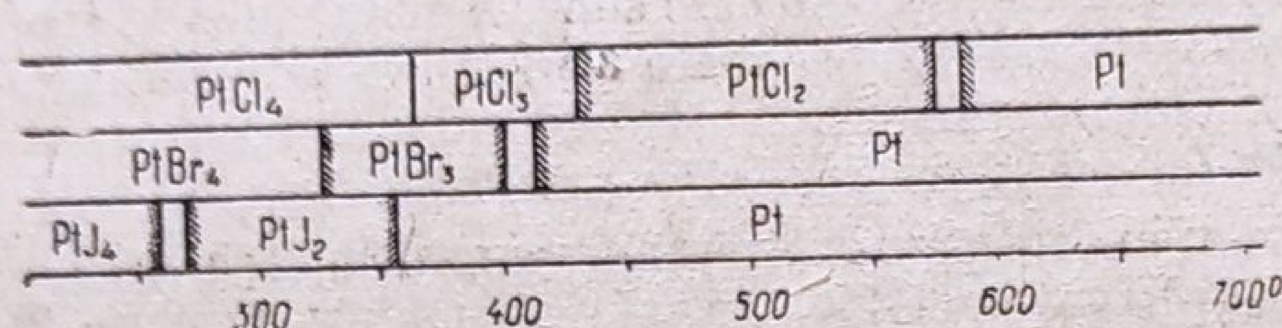


Fig. 448. — Domeniul de stabilitate a halogenilor platinei.

Scăderea temperaturii înlesnește manifestarea unor valențe mai mari ale elementelor, iar creșterea ei atrage după sine manifestarea unor valențe mai mici. Chiar din datele pentru halogenurile platinei rezultă că nu este oricând posibil să obținem prin încălzire compuși corespunzători tuturor gradelor inferioare ale valenței. Astfel PtBr și PtJ nu există, iar unii produși intermediari de descompunere (PtCl, $PtBr_2$, PtJ_3) sunt stabili numai în intervale de temperaturi foarte joase.

E \ Hal	F	Çl	Br	J
Li+0,78 Å	146	98	84	65
Mg++0,78 Å	132	77	62	43
LiHal/$MgHal_2$	1,1	1,3	1,4	1,5

E \ Hal	F	Cl	Br	J
Cs+1,65 Å	132	106	98	84
Li+0,78 Å	146	98	84	65
CsHal/LiHal	0,9	1,1	1,2	1,3

2. *Temperaturile de formare* a compușilor halogenați de EHalx, scade repede la trecerea pe linia F—J. Acest lucru se manifestă cu atât mai brusc, cu cât valența E este mai mare și raza acestuia mai mică. Datele de mai jos (kcal/g — echivalent) ilustrează valoarea fiecăruia dintre acești factori. In cazul când creșterea valenței și micșorarea razei E au loc concomitent (ceea ce este caracteristic pentru un șir de ioni cu aceeași structură), legea mai sus arătată (condiționată pe cât se pare de raporturi volumetrice), se manifestă foarte categoric. Pentru șirul Na$^+$ — Si++ acest lucru e arătat demonstrativ în fig. 449, în care sunt date raporturile temperaturilor de formare. La acestea au fost luate drept unitate valorilor lor pentru fluorurile respective.

Temperaturile de formare ale compușilor halogenați cu cationii având pătura de 18 electroni sau cu pătură completată, sunt totdeauna mult mai joase decât la cationii de tipul gazu-

lui inert cu aceeași sarcină și cu raza apropiată. La trecerea pe șirul F — J diferența dintre unii și alții se manifestă din ce în ce mai categoric. Ca exemple pot servi comparațiile de mai jos (în kcal/g — echivalent):

E \ Hal	F	Cl	Br	J
Ca^{2+} 1,06 Å	145	95	81	64
Cd^{2+} 1,03 Å	86	47	38	24
$CaHal_2/CdHal_2$	1,7	2,0	2,1	2,7

E \ Hal	F	Cl	Br	J
Na^+ 0,98 Å	136	98	87	69
Cu^+ 0,96 Å		34	27	18
Na Hal/Cu Hal		2 9	3,2	3,8

E \ Hal	F	Cl	Br	J
Rb^+ 1,49 Å	133	105	96	81
Tl^+ 1,49 Å	77	49	42	31
Rb Hal/Tl Hal	1,7	2,1	2,3	2,6

E \ Hal	F	Cl	Br	J
Sr^+ 1,27 Å	145	99	85	68
Pb^+ 1,32 Å	80	43	33	21
$SrHal_2/PbHal_2$	1,8	2,3	2,6	3,2

3. Cu ajutorul ciclului analog a lui Born (VII, § 2, 3) în construirea procesului circular se pot calcula aproximativ temperaturile de formare a unui șir întreg de compuși halogenați, ce corespund valențelor neobișnuite ale elementelor. Ca exemplu, dăm mai jos calculul pentru *clorura de neon*.

Procesul de formare a acestui compus din elemente poate fi descompus în următoarele stadii:

1. Disocierea moleculelor clorului gazos în atomi.
2. Ionizarea atomilor gazoși ai neonului.
3. Captarea electronilor de către atomii gazoși ai clorului.
4. Captarea ionilor de Ne^+ și Cl^- în cristalele de NeCl.

Suma algebrică a energiilor ce corespund acestor procese trebue să fie egală cu temperatura de formare a NeCl.

Valorile energiilor pentru stadiile 1...3 sunt cunoscute. Dimpotrivă, pentru stadiul 4 este posibilă doar o apreciere orientativă: deoarece volumul Ne^+ trebue să fie apropiat de volumul Na^+, se poate socoti că energia rețelei cristaline a NeCl este aproximativ aceeași ca și la NaCl. In general obținem următoarea schemă de calcul:

Ca rezultat al însumării energiilor separate, căldura formării NeCl din elemente (X kcal) se calculează ca fiind aproximativ egală cu $184+89-496-29=-252$ kcal. De aici înțelegem de ce NeCl nu există în realitate.

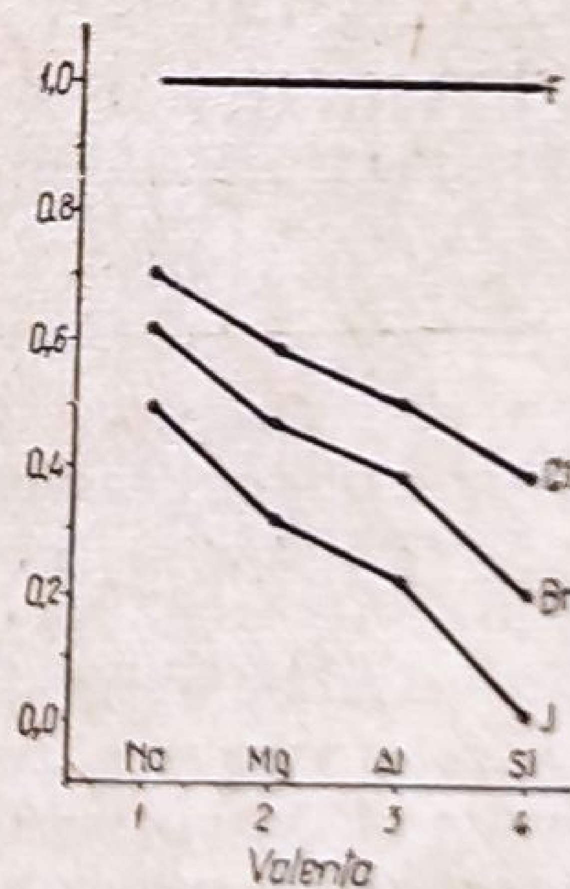
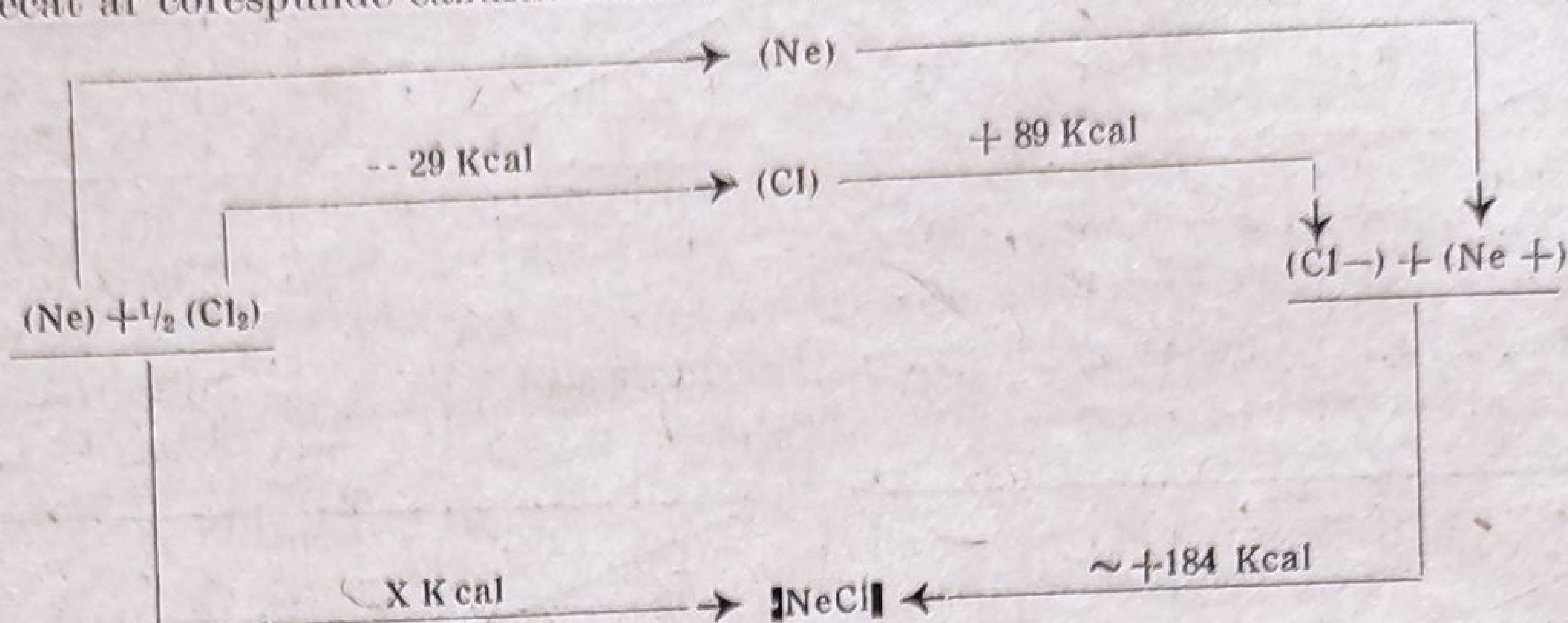


Fig. 449. — Raporturile temperaturilor de formare a halogenaților de Na—Si.

Valorile orientative calculate în acelaşi fel pentru temperaturile de formare a diferitelor cloruri de Na-Al sunt comparate în fig. 450 cu valorile lor cunoscute pentru NaCl, $MgCl_2$ și $AlCl_3$. Din figură se constată că formarea acestor compuși cu surplus de valențe, ca $NaCl_3$ etc., se efectuează prin dislocarea unui electron din pătura neonului, dar ar fi putut avea loc numai prin absorbirea unor mari cantități de energie. Deoarece păturile argonului, criptonului, etc., sunt mai puțin rezistente, temperaturile de formare, de exemplu ale clorurilor, sunt mult mai mari: ArCl ∼ — 126 kcal și KrCl ∼ — 95 kcal.

Formarea compușilor corespunzând unor valențe incomplet utilizate, se desfășoară dimpotrivă cu degajare de energie (vezi fig. 450).

La majoritatea elementelor cu valență mică, degajarea de energie este mult mai redusă decât ar corespunde cazului unor valențe normale. De aceea nu întâlnim de obicei



astfel de compuși ca MgCl, AlCl, $AlCl_2$ etc., cu toate că unii dintre aceștia s'ar putea obține în condiții speciale (vezi XII, § 3, 20). La elementele polivalente situația este adesea inversă și cei mai stabili sunt derivații care nu corespund unor valențe maxime, ci unei oarecare valențe mai mici.

Caracterul *legăturii chimice* în halogenații EHal$x$ depinde esențial atât de natura halogenului cât și de aceea a elementului ce intră în reacție cu acesta. Aprecierea cea mai directă a acestui fenomen se dă prin polaritatea legăturii (III, § 4). In fig. 451 și 452 sunt cuprinse datele referitoare și care s'au obținut prin calcule teoretice (Nekrasov, 1946).

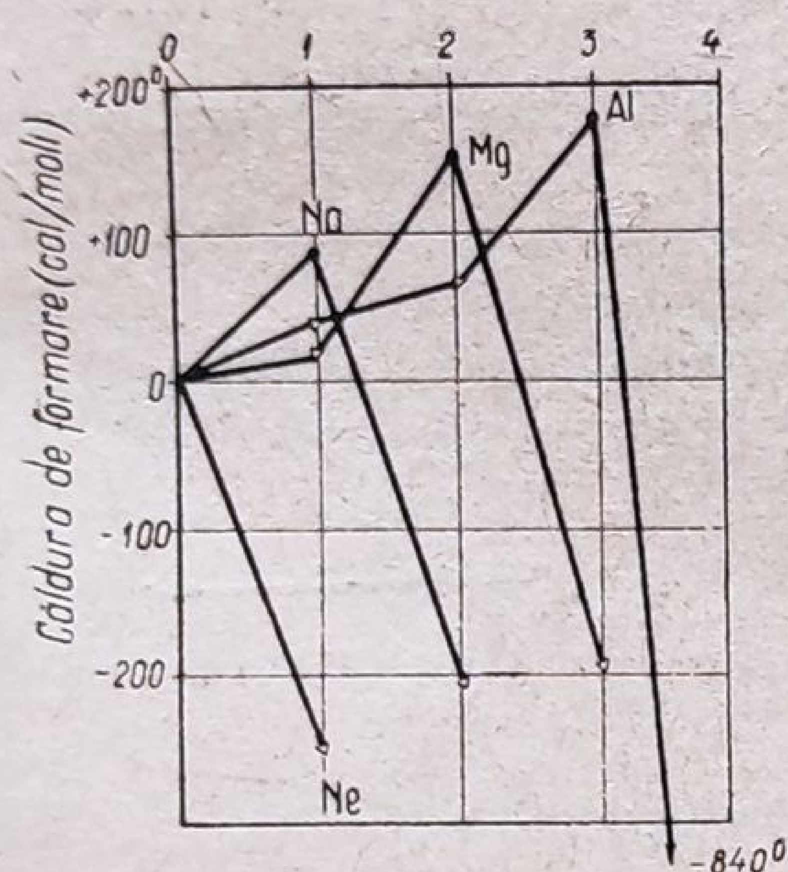


Fig. 450. — Căldura de formare a clorurilor Na-Al.

După cum arată fig. 451, polaritatea legăturii E-Hal la fluoruri este totdeauna mult mai joasă decât la clorurile și bromurile respective. Această regulă e valabilă și pentru elementele ce nu au fost trecute în fig. 451 și care se situează în centrul și la limitele perioadelor mari.

Dependența caracterului legăturii de valență dintre E — Hal, de natura halogenurii care se formează, este determinată în primul rând prin poziția lui în sistemul periodic. Din fig. 452 se vede că trecerea E prin perioada mică dela stânga spre dreapta (secțiunea verticală a figurii) este însoțită de o scădere rapidă a polarității legăturii. Aceeași lege se păstrează și pentru capetele dela începutul și sfârșitul perioadelor mari. In acestea, elementele grupelor din stânga (șirurile dela 1...7) se caracterizează întotdeauna printr'o polaritate mai mare a legăturii dintre E-Hal decât elementele ce le corespund din grupele din dreapta (șirurile 11...17), iar diferența este cu atât mai bruscă, cu cât este mai joasă valența E. Pe măsura creșterii numărului principal de cuante (n), adică la o trecere prin grupă de sus în jos, în șirurile 1...7 se produce o creștere regulată a polarității legăturii dintre E-Hal, în timp ce în șirurile 11...17 se observă de

obiceiu un maximum al acesteia pentru elementele din perioada 5. E posibil în general ca halogenurile cu polaritatea maximă a legăturii să corespundă elementelor din partea stângă de jos, iar cele cu polaritatea minimă elementelor din partea dreaptă de sus în cadrul desfășurării sistemului periodic.

Cele expuse se referă la moleculele individuale, ceea ce la toate substanțale corspunde unei stări de agregare gazoasă a substanțelor. La trecerea din această stare în cea lichidă și apoi în stare solidă, compușii anorganici pot forma două structuri tipice de bază — *moleculară* și *ionică*. In primul caz, structura moleculelor nu se deteriorează esențial și legile mai sus schițate în ce privește polaritatea legăturilor își păstrează valabilitatea lor. Dimpotrivă, în al doilea caz, individualitatea moleculelor izolate se pierde total și substanța capătă caracteristice de agregat ionic tipic (cu reacția caracteristică *multilaterală* asupra fiecărui ion din fiecare particulă vecină). Se vede deci că noțiunea de polaritate a legăturii în sensul mai sus cercetat se aplică și în cazul de față.

Alegerea tipului de structură (moleculară sau ionică) la trecerea elementului din stare gazoasă în stare lichidă și solidă depinde de un șir întreg de factori — mărimea lui x în formula EHal$x$, raporturile volumetrice, polaritatea legăturilor dintre E-Hal în legăturile inițiale, etc. Condițiile acestei alegeri structurale nu se pot încadra deocamdată într'o formulare generală. Indicații mai mult sau mai puțin precise asupra tipului de structură existent în fiecare caz concret ne sunt date de însușirile fizice ale substanței studiate, în special de fuzibilitatea și volatilitatea acesteia : pentru structurile ionice sunt caracteristice temperaturile înalte de fuziune, pentru cele molecuare temperaturile joase (III, § 7).

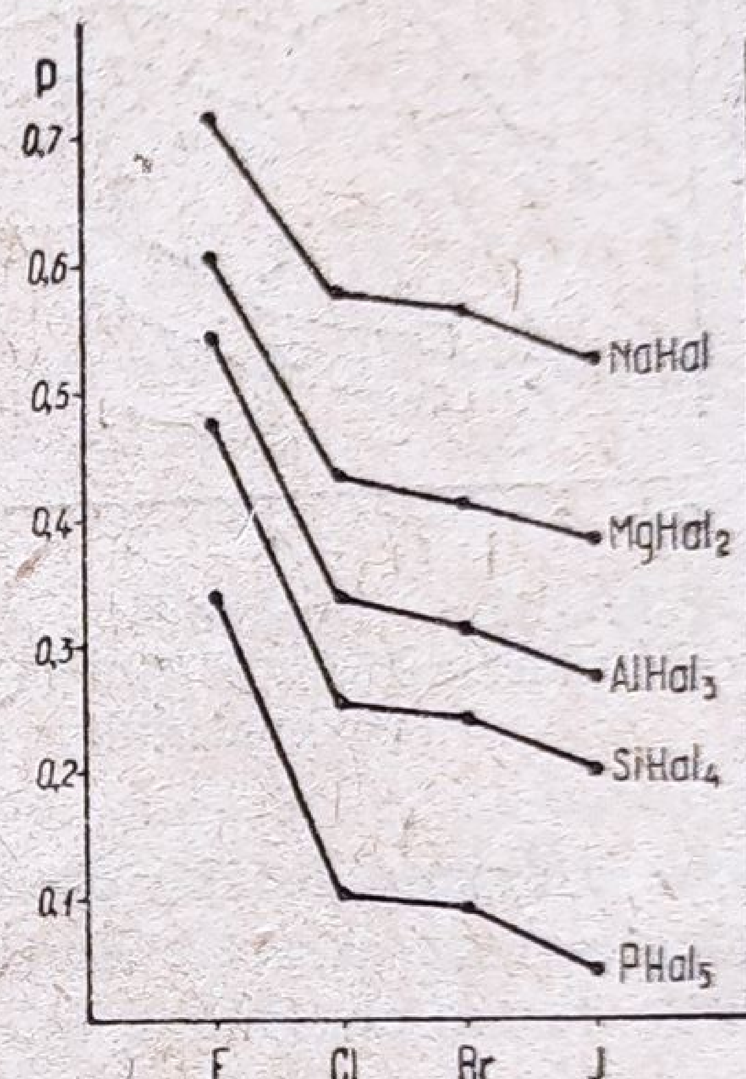


Fig. 451. — Dependența legăturilor de polarizație a E-Hal de natura halogenului.

La un halogen dat, variația fuzibilității și volatilității derivațiilor lui coincide în linii generale cu cele arătate mai sus în ceea ce privește polaritatea legăturilor. Halogenurile greu fuzibile și greu volatile aparțin mai ales elementelor din partea stângă de jos a sistemului, cele ușor fuzibile și ușor volatile celor din partea dreaptă de sus a sistemului. Totuși se observă adesea salturi ale fuzibilității cât și ale volatilității, ce nu pot fi explicate din punctul de vedere al polarității legăturilor. Aceasta se vede, de exemplu, din comparația pe care o dăm mai jos pentru punctele de fuziune și fierbere ale compușilor fluorului cu un șir de elemente din perioada 3 :

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
Temperatura de fuziune °C)	995	1250	1040	— 77	— 94	— 51
Temperatura de fierbere °C)	1702	2260	1260	— 65	— 85	— 68

Cu toate că polaritatea legăturii la trecerea dela AlF_3 la SiF_4 se schimbă pe nesimțite (vezi fig. 451), primul compus formează o structură ionică, iar cel de al doilea una moleculară.

Comportarea diferită ambelor substanțe este determinată la bază de gradul variat de „*ecranare*" (întunecare) a atomului central față de halogenii ce-l înconjoară. In fiecare moleculă dată, aluminiul este atât de slab ecranat de cei 3 F „proprii", încât poate intra ușor în reacție cu F „străini". Dimpotrivă, „ecranarea" siliciului, mai mic ca volum decât cei 4 F „proprii", este insuficientă pentru a împiedeca o astfel de reacție dintre moleculele de acelaşi tip de SiF_4. Ca rezultat se creiază premizele formării structurii ionice la primul compus și a celei moleculare la cel de al doilea.

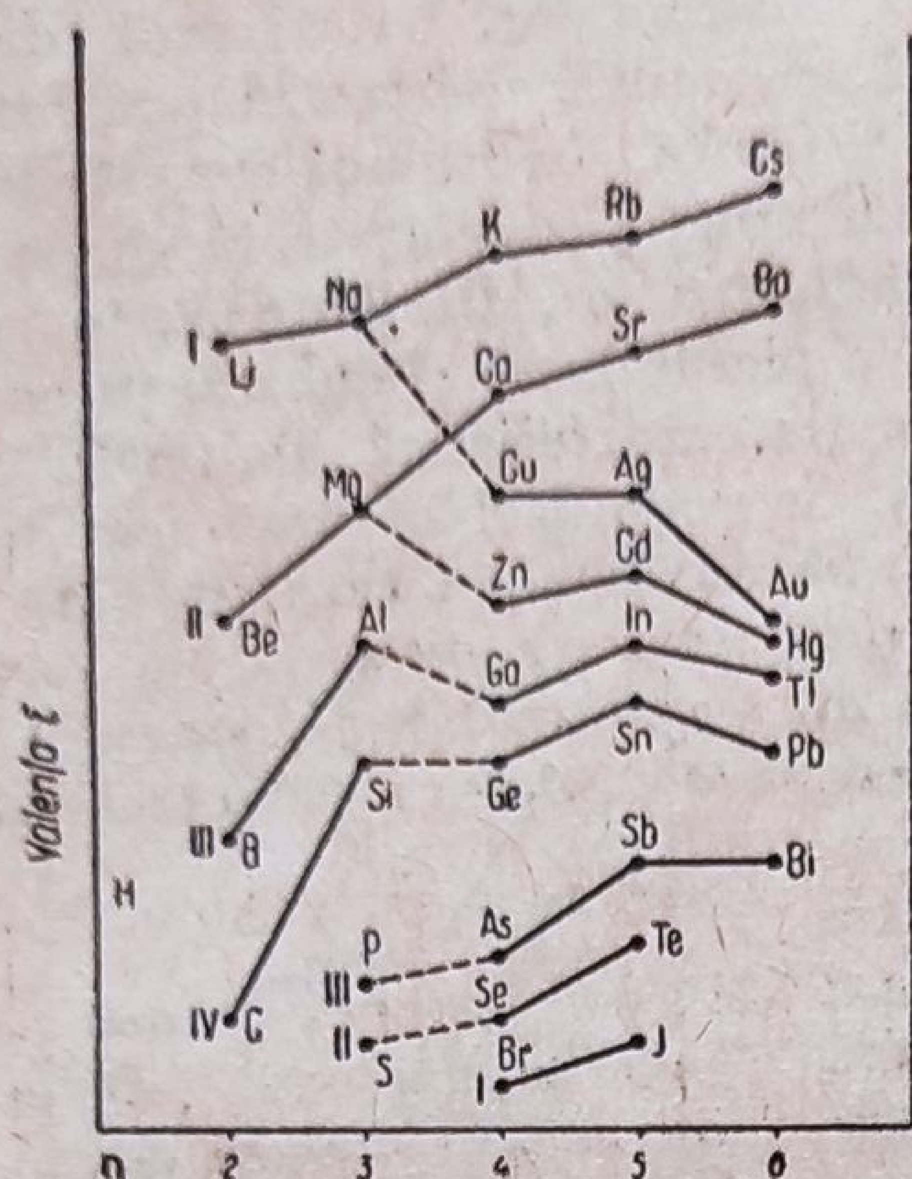


Fig. 452. — Dependența legăturilor de polarizație a E-Hal de nautra elementului.

Dependența fuzibilității și volatilității halogenurilor de însăși natura halogenului se manifestă în mod deosebit. In prezența structurii ionice, temperaturile de fuziune și de fierbere pe șirul F — Cl — Br — J scade de obiceiu; dimpotrivă, în prezența celei moleculare, temperaturile cresc. Ca exemple tip pentru aceasta pot servi comparațiile de mai jos ale punctelor de fuziune și fierbere (C^0) ale halogenurilor Na și Si.

La baza primei legi stă creșterea *razelor* ionice de-a-lungul șirului F — Cl — Br — J (vezi XIV, § 3). Cauza principală pentru cea de a doua este creșterea deformabilității de-a-lungul aceluiași șir, ceea ce determină și o creștere a forțelor de atracție dintre moleculele izolate, în funcție de reacția de dispersiune dintre ele (III, § 6).

Hal	F	Cl	Br	J
NaHal	995	800	740	561
	1702	1454	1393	1300
$SiHal_4$	−77	−68	+ 5	121
	−65	+57	153	290

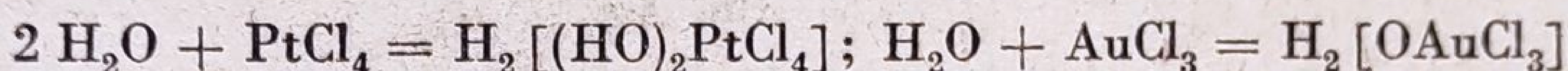
4. In cazul studiat pentru AlF_3 și SiF_4 gradul diferit de ecranare Al și Si depindea îndeosebi de *valențele* lor diferite. Exemple tot așa de evidente ale aceluiași rezultat, în sensul schimbării tipului structurii, pot fi determinate și de diferența dintre *raze*, adică de raporturile volumetrice. Astfel $ThCl_4$ (1,10 Å) se topește la 770°, iar $TiCl_4$ (0,64 Å) la — 23°. Variații analoage brusce au loc uneori și la schimbarea *structurii păturii exterioare*. De exemplu YCl_3 (1,06 Å, 8 electroni) se topește la 624°, iar $TiCl_3$ (1,05 Å, 18 electroni) la 25°.

Caracterul schimbărilor din sistemul periodic în ceea ce privește coloritul compușilor halogenați a fost cercetat mai înainte (XIII, § 3). In raport cu *apa*, toate halogenurile pot fi împărțite sumar în patru grupe, care nu sunt totuși strict delimitate unele față de celelalte.

Prima dintre acestea privește elementele derivate din șirul analogilor 1,2 (afară de Be) și în parte 3 (La și vecinii lui apropiați), precum și Ag^+ și Tl^+. In soluție, toți aceștia sunt supuși disocierii electrolitice, care practic nu este însoțită de hidroliză.

A doua grupă cuprinde aproape toate celelalte elemente și se caracterizează prin prezența unei hidrolize mai mult sau mai puțin pronunțate a halogenurilor EHalx. Hidroliza este cu atât mai completă cu cât este mai mare valența E și mai mică raza lui. Când aceste condiții sunt egale, în șirurile din dreapta (13...17) ea este exprimată mai puternic decât în cele din stânga (3...7). Pe măsura creșterii numărului de ordine al halogenului, hidroliza nu se micșorează de obiceiu câtuși de puțin, iar diferența dintre fluoruri și cloruri se manifestă uneori foarte brusc.

In grupa a treia intră câteva halogenuri izolate ($HgCl_2$, CdJ_2, $PtCl_4$, $AuCl_3$, etc.) care nu se supun aproape deloc hidrolizei, ca urmare a disocierii lor relativ slabe. Pentru unele din ele (de exemplu $PtCl_4$, $AuCl_3$) este totuși caracteristică anexarea moleculelor de apă cu formarea acva-acizilor complecși, după schemele :



$$2\,H_2O + PtCl_4 = H_2[(HO)_2PtCl_4]\,;\quad H_2O + AuCl_3 = H_2[OAuCl_3]$$

In fine, a patra grupă include unele halogenuri ale elementelor mai pronunțat metaloidice (CCl_4, NCl_3, SF_6, OF_2, etc.). Toate acestea sunt substanțe puțin solubile în apă și care practic, în soluție nu se supun disocierii electrolitice. Din această cauză, hidroliza lor se desfășoară în condiții obișnuite, destul de lent, așa încât practic putem socoti că aproape nici n'are loc. Totuși în cele din urmă ea se realizează în întregime.

Desfășurarea lentă a reacției chimice cu apa la astfel de compuși, precum CCl_4, SF_6, etc., este determinată nu atât de caracterul slab polarizant al legăturii cât de înconjurarea completă a atomului central cu halogeni. De aceea, de exemplu, hidroliza CCl_4 se desfășoară incomparabil mai încet decât hidroliza $COCl_2$, cu toate că polaritatea legăturii C — Cl trebue să fie în ambele cazuri aproximativ egală. In același fel, încetinirea extremă a hidrolizei de-a-lungul seriei COF_2 — $COCl_2$ — $COBr_2$ este desigur legată de creșterea volumului halogenilor din aceeași serie, ceea ce face ca atomul central de carbon să fie din ce în ce mai izolat de acțiunile exterioare. La fel, ecranarea atomului central, care împiedecă contactul lui direct cu particulele străine, se manifestă prin urmare nu numai în punctele de fuziune și de fierbere, ci și în *creșterea stabilității chimice* a compușilor.

5. Acest fenomen se manifestă clar mai ales în reacțiile de schimb simple dintre compuși care nu se descompun în ioni. După cum arată experiența, clorurile, bromurile și iodurile (P, As, Sb) de tipul $EHal_4$ și Ti, Ge, Sn de tipul $EHal_4$, prin amestecul lor reciproc în orice combinație, înlocuesc ușor halogenii, ceea ce determină un anumit echilibru între substanțele inițiale, produșii complecși de înlocuire și diferitele halogenuri amestecate (de exemplu de tipul $SnClJ_3$ etc.). Dimpotrivă, halogenații analogi ai carbonului și siliciului în asemenea reacții de substituire nu intervin efectiv. Faptul este probabil determinat de ecranarea suficient de completă a C și Si în halogenurile lor $EHal_4$, din care cauză atracția temporară necesară a unuia dintre halogenii celei de a doua substanțe ce intră în reacție pentru realizarea schimbului față de atomul central, devine imposibilă. Este interesant că în raport cu apa, siliciul din halogenurile $SiHal_4$ este ecranat insuficient, precum se vede din desfășurarea hidrolizei.

Se pare că gradul de ecranare a atomului central joacă de asemenea un rol foarte important în formarea complecşilor. Acest fapt este caracteristic pentru compuşii halogenaţi ai multor elemente, iar tipurile complecşilor formaţi pot fi foarte diferite, precum se vede din comparaţia de mai jos a acizilor *complcşi.*

Valenţa E	Cifra de coordinaţie analitică	Formula generală	Cunoscuţi (adesea numai sub formă de reprezentanţi izolaţi) pentru
I	2	$M[E\ Hal_2]$	H, Li, Cu, Ag, Au
	3	$M_2[E\ Hal_3]$	Li, Cu, Ag, Tl
	4	$M_3[E\ Hal_4]$	Cu Ag
II	3	$M[E\ Hal_3]$	Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni Cu, Pd, Ge, Sn, Pb, Pt
	4	$M_2[E\ Hal_4]$	Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Pd, Pt
	5	$M_3[E\ Hal_5]$	Zn, Cd, Hg, Co, Cu, Pb
	6	$M_4[E\ Hal_6]$	Cd, Sn, Pb
III	4	$M[E\ Hal_4]$	B, Al, Sc, Tl Mo, J, Fe, Pt, Au, As, Sb, Bi, Ga, Re, Ru, Mn, V, Rh
	5	$M_2[E\ Hal_5]$	Al, Sc, Tl V, Mn, Re, Fe, Sb, Bi, Ti, Ru, Rh, Os, Au, In, B, Cr
	6	$M_3[E\ Hal_6]$	Al, Sc, La, In, Tl, Cr, Mo, Re, Fe, Ir, Sb, Ti, Bi, Ga, V, Rh, Au, Os
	7	$M_4[E\ Hal_7]$	In, Sb, Bi Ru
	8	$M_5[E\ Hal_8]$	Tl
IV	5	$M[E\ Hal_5]$	Th, Te, Zr, U, Pt
	6	$M_2[E\ Hal_6]$	Si, Ti, Zr, Th, Ge, Sn, Pb, Mn, Re, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Sb, Se, Te, Ce, Hf, U
	7	$M_3[E\ Hal_7]$	Si, Zr, Hf, Ti Pb, Th
	8	$M_4[E\ Hal_8]$	Zr, Sn, Pb, Ti
	9	$M_5[E\ Hal_9]$	Zr
V	6	$M[E\ Hal_6]$	P, V, Nb, Ta, As, Sb
	7	$M_2[E\ Hal_7]$	Nb, Ta, As, Sb, Pa
	8	$M_3[E\ Hal_8]$	Ta

Tendinţa halogenaţilor EHaly către reacţiile de adiţie şi stabilitatea complecşilor acizi respectivi pentru seria F — Cl — Br — J, arată de obiceiu o scădere. De exemplu, sărurile $H(SbF_6)$ şi $H(SbCl_6)$ sunt foarte numeroase şi în condiţii normale se dovedesc pe deplin stabile, în timp ce derivaţii $(HSbBr_6)$ disociază uşor bromul, iar sărurile $H(SbJ_6)$ nu sunt în general cunoscute. Excepţie dela regula de mai sus se observă doar pentru cationii caracterizaţi printr'o importantă deformabilitate proprie şi în acest caz situaţiile se inversează. De exemplu HgF_2 nu formează deloc acizi complecşi, în timp ce pentru restul de halogenuri ai Hg^{2+}, ei sunt bine cunoscuţi şi perfect stabili în condiţii obişnuite.

Comparaţia de mai sus arată că dintre elementele din perioadele mici acizii complecşi halogenaţi (aproape exclusiv fluorurile) se cunosc doar pentru H,

Li, Be, Mg, B, Al, Si şi P. In perioadele mari, metalele alcaline şi alcalino-pământoase (şirurile 1 şi 2) nu manifestă în general tendinţe către formaţiuni complexe, însă membrii din ultimele şiruri (3…5) formează în cea mai mare parte, de asemenea în mod exclusiv, fluoruri complexe. Elementele din şirurile 6…17 sunt atomi centrali mai mult sau mai puţini tipici în raport nu numai cu fluorul, ci şi cu alţi halogeni.

6. După cum s'a arătat mai înainte (XIII, § 3, 5) o asemănare apropiată între ionul de CN^- şi ionii halogenaţi intervine foarte des. Comparaţia tipurilor de complecşi acizi caracteristici este dată mai jos.

Valenţa E	Cifra de coordinaţie analitică	Formula generală	Cunoscut pentru
0	4	$M_4[E(CN)_4]$	Ni, Pd
I	2	$M[E(CN)_2]$	Cu, Ag, Au
	3	$M_2[E(CN)_3]$	Cu, Ag, Mn, Ni
	4	$M_3[E(CN)_4]$	Cu, Ag
	5	$M_4[E(CN)_5]$	Mn
	6	$M_5[E(CN)_6]$	Mn
II	3	$M[E(CN)_3]$	Zn, Cd, Hg
	4	$M_2[E(CN)_4]$	Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Pd, Pt
	6	$M_4[E(CN)_6]$	Cd, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Os
III	4	$M[E(CN)_4]$	Tl, Au, Co
	6	$M_3[E(CN)_6]$	V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
	7	$M_4[E(CN)_7]$	Mo
IV	6	$M_2[E(CN)_6]$	V, Pd
	8	$M_4[E(CN)_8]$	Mo, W
V	8	$M_3[E(CN)_8]$	Mo, W

Oxizii şi hidranţii lor. Valenţa maximă a elementului pentru oxigen corespunde de obiceiu numărului acelei grupe din sistemul periodic, în care acesta este situat. Excepţii dela această regulă sunt relativ destul de puţine; în această categorie intră în special H, Cu, Au, F, Br, majoritatea elementelor din grupa VIII şi unele lantanide (Ce, Pr, Tb). Pentru Se şi J nu s'au obţinut oxizi superiori în stare liberă, se cunosc însă derivaţii lor.

Insuşirile oxidului (şi în special ale hidratului lui) care în majoritatea cazurilor corespund valenţei caracteristice, sunt un moment determinant pentru caracteristicile chimice ale elementului studiat; de aceea oxizii asemănători pot fi consideraţi ca specifici. Pe cei mai interesanţi din punct de vedere al unei sistematici generale, îi avem studiaţi în special în cele ce urmează.

Temperaturile de formare (la legătură) a oxizilor caracteristici se compară în fig. 453. Din aceasta se vede, în primul rând, că la elementele din şirurile 1...6. corespund valori mult mai mari ale efectelor calorice decât la elementele din şirurile 11...16. Acest fapt este strâns legat de diferenţa dintre structurile păturilor periferice electronice ale ionilor corespunzători şi poate fi ge-

neralizat sub forma următoarei *reguli*; temperaturile de formare a cationilor compuşilor chimici analogi cu păturile periferice necompletate sau cu 19 electroni sunt mult mai joase decât la cationii de tipul gazului inert cu aceeaşi sarcină şi

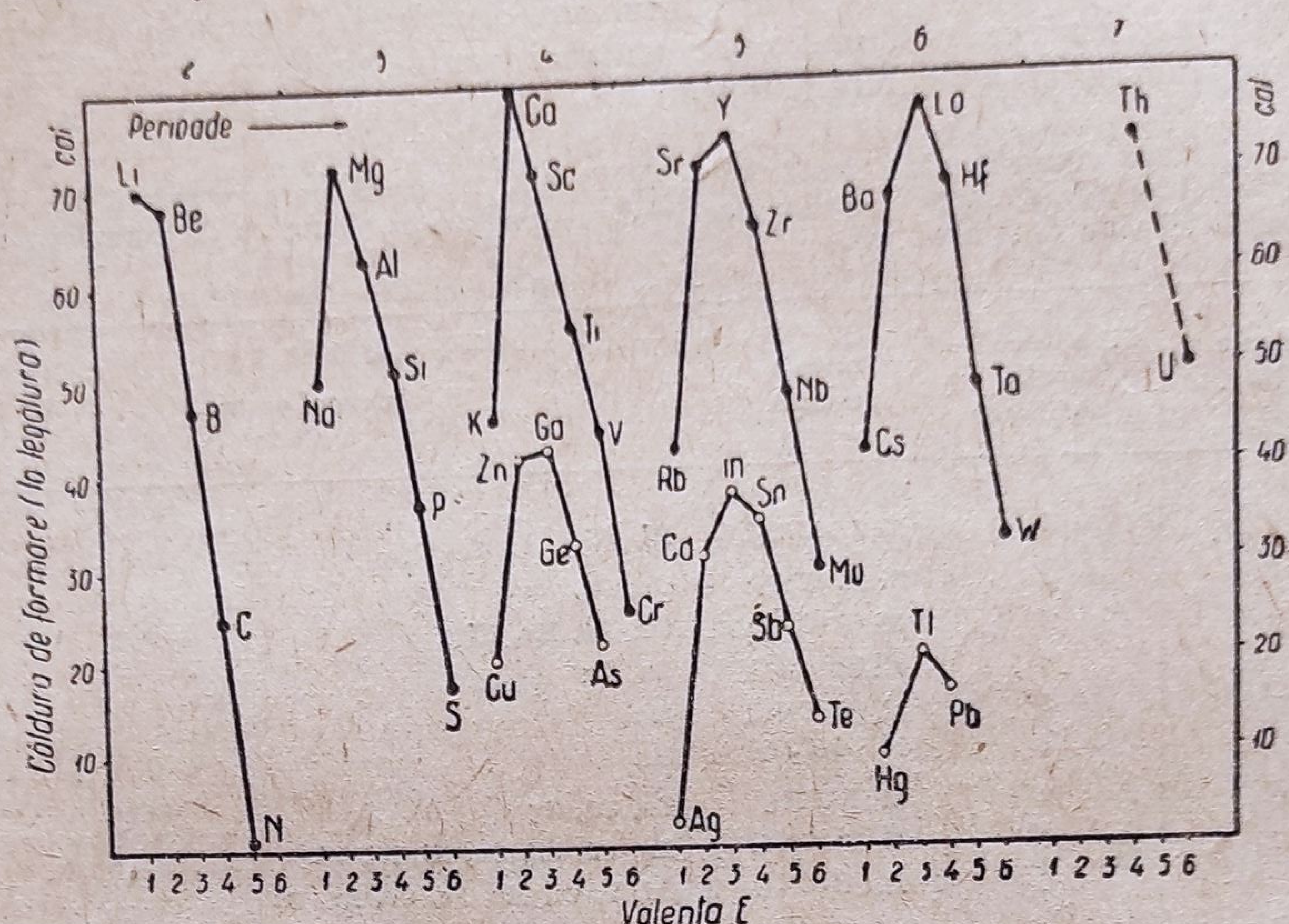


Fig. 453. — Căldura de formare a oxizilor caracteristici.

cu rază de mărime apropiată. Un exemplu care ilustrează această lege este comparația temperaturilor de formare a unor oxizi (kcal/g — echivalent), pe care o dăm mai jos;

Cation	Na^+	Cu^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Zr^{4+}	Pb^{4+}	Rb^+	Tl^+	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}
Raza (A)	0,98	0,96	1,06	1,03	0,87	0,84	1,49	1,49	1,27	1,32	0,78	0,78
Structura învelişului exterior . . .	8	18	8	18	8	18	8	18+2	8	18+2	8	16
Căldura de formare a oxizilor . . .	49,7	21,3	75,9	32,6	64,5	16,3	41,5	21,2	70,4	26,2	73,1	29,2

1. Din fig. 453 se mai vede încă o particularitate caracteristică a variației temperaturilor de formare a oxizilor când parcurgem sistemul periodic. In perioada **2**, maximul revine elementului monovalent, în perioada **3** şi **4**, celui bivalent, în perioadele **5** şi **6**, celui trivalent. Această particularitate este probabil în legătură cu raporturile volumetrice. Asupra importanței deosebite a ultimelor ne lămureşte direct mersul invers al variației temperaturilor de formare a oxizilor E_2O (Li_2O etc.) şi EO_2 (CO_2 ş. a.) pe măsura creşterii razei E (vezi fig. 453). Intr'adevăr, dacă vom studia ambii oxizi ca derivați ce corespund tipului AB_2 (adică OE_2 şi EO_2), atunci vom vedea că în ambele cazuri temperaturile de formare se schimbă la fel, urcându-se pe măsura creşterii raportului R_A/R_B :

neralizat sub forma următoarei *reguli*; temperaturile de formare a cationilor compuşilor chimici analogi cu păturile periferice necompletate sau cu 19 electroni sunt mult mai joase decât la cationii de tipul gazului inert cu aceeaşi sarcină şi

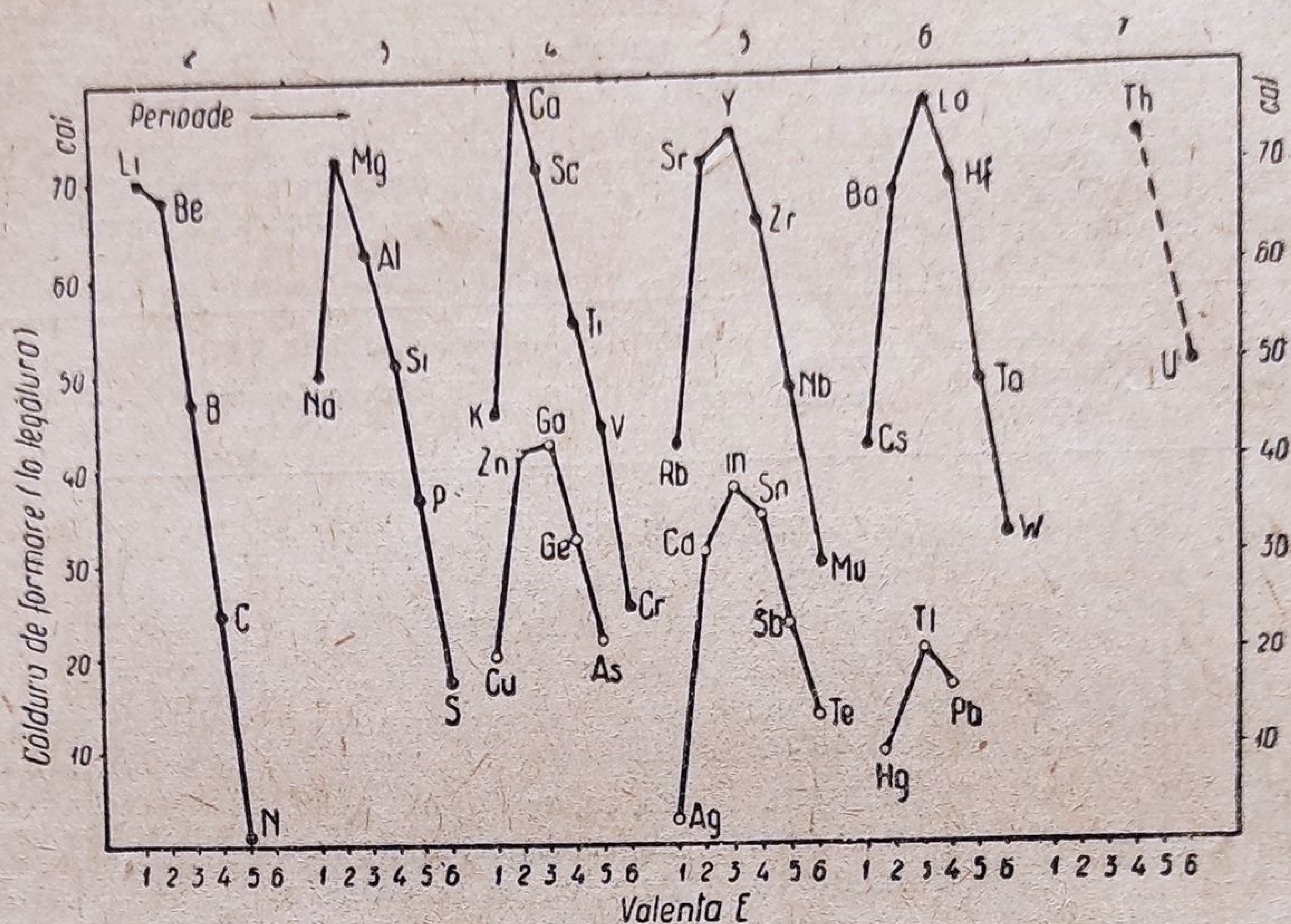


Fig. 453. — Căldura de formare a oxizilor caracteristici.

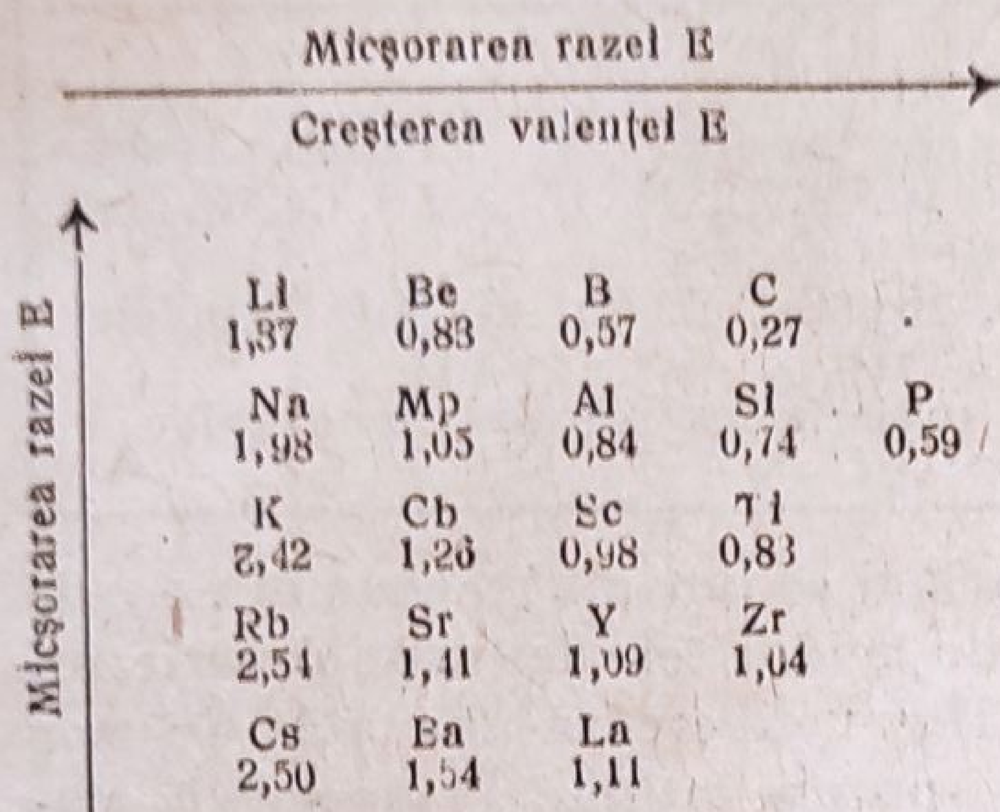
cu rază de mărime apropiată. Un exemplu care ilustrează această lege este comparaţia temperaturilor de formare a unor oxizi (kcal/g — echivalent), pe care o dăm mai jos;

Cation	Na^+	Cu^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Zr^{4+}	Pb^{4+}	Rb^+	Tl^+	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}
Raza (A)	0,98	0,96	1,06	1,03	0,87	0,84	1,49	1,49	1,27	1,32	0,78	0,78
Structura învelişului exterior . . .	8	18	8	18	8	18	8	18+2	8	18+2	8	16
Căldura de formare a oxizilor . . .	49,7	21,3	75,9	32,6	64,5	16,3	41,5	21,2	70,4	26,2	73,1	29,2

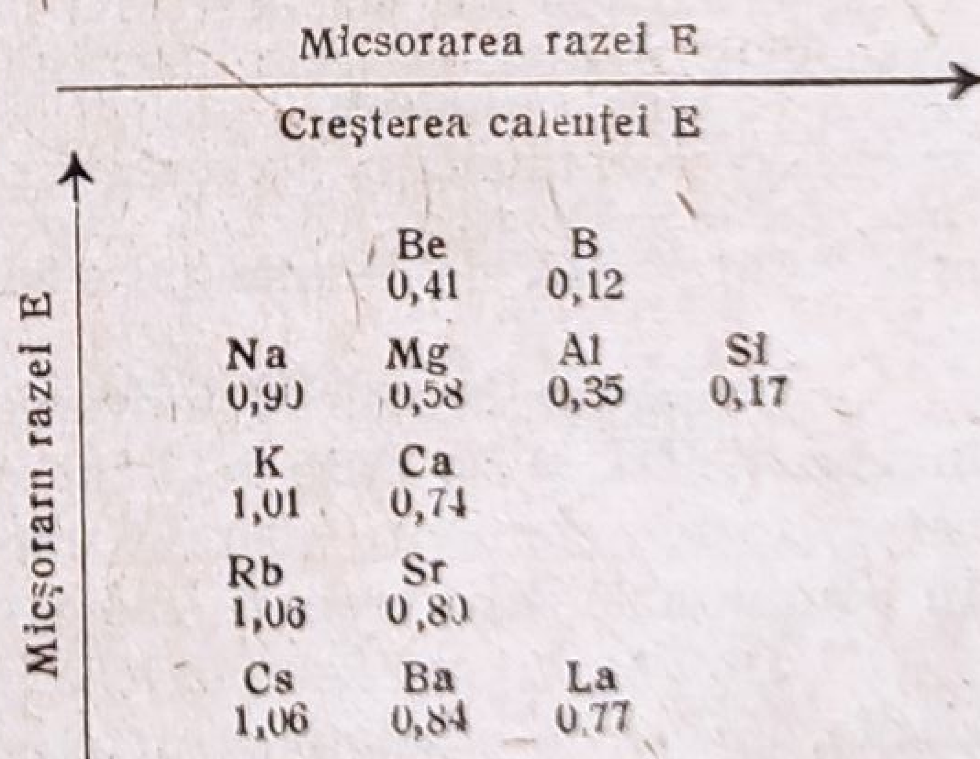
1. Din fig. 453 se mai vede încă o particularitate caracteristică a variaţiei temperaturilor de formare a oxizilor când parcurgem sistemul periodic. In perioada **2**, maximul revine elementului monovalent, în perioada **3** şi **4**, celui bivalent, în perioadele **5** şi **6**, celui trivalent. Această particularitate este probabil în legătură cu raporturile volumetrice. Asupra importanţei deosebite a ultimelor ne lămureşte direct mersul invers al variaţiei temperaturilor de formare a oxizilor E_2O (Li_2O etc.) şi EO_2 (CO_2 ş. a.) pe măsura creşterii razei E (vezi fig. 453). Intr'adevăr, dacă vom studia ambii oxizi ca derivaţi ce corespund tipului AB_2 (adică OE_2 şi EO_2), atunci vom vedea că în ambele cazuri temperaturile de formare se schimbă la fel, urcându-se pe măsura creşterii raportului R_A/R_B :

A	O^{2-}				C^{4+}	Si^{4+}	Ti^{4+}	Zn^{2+}
B	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	Rb^{+}	O^{2-}			
R_A/R_B	1,69	1,34	0,99	0,89	0,11	0,30	0,49	0,66
Căldura de formare la legătură (kcal/g-echiv.)	71	50	43	41	24	51	55	65

2. Un material interesant pentru aprecierea rolului raporturilor volumetrice îl prezintă comparaţia temperaturilor de formare a compuşilor diferitelor elemente cu metaloizii, cum ar fi clorul şi oxigenul, ce sunt apropiaţi prin intensitatea activităţii lor chimice. Deoarece primul este mono- şi bivalent, iar al doilea bivalent, numărul respectiv de atomi de metaloid în clorură este întotdeauna de două ori mai mare decât în oxidul ce-i corespunde. Modul cum acesta influenţează temperaturile de formare rezultă din comparaţia ce o dăm pentru raportul temperaturilor de formare pentru clorurile şi oxizii aferenţi (*clorură/oxid*). La trecerea prin şirul fiecărui analog de jos în sus, pe măsura micşorării razei E, avem o deplasare a temperaturilor de formare către oxizii caracterizaţi prin cifre de coordinaţie mai mici. Acelaşi lucru, dar într'un fel şi mai categoric, se observă şi la trecerea prin perioada dela stânga spre dreapta de-a-lungul şirului elementelor E cu aceeaşi structură, la care concomitent cu micşorarea razei are loc o creştere a valenţei. In general, prin urmare, raporturile volumetrice se manifestă prin aceea că pe măsura creşterii *sarcinii* şi micşorării *razei* cationului se efectuează o deplasare a valorilor mari a temperaturilor de formare dela cloruri către oxizi.



3. Intr'o formă şi mai precisă apare rolul raporturilor volumetrice în studiul comparat al sulfurilor şi oxizilor caracterizaţi printr'o compoziţie de acelaşi tip. După cum arată comparaţia dată, diferenţa dintre raza ionului S^{2-} (1,74 Å) şi aceea a ionului O^{2-} (1,32 Å), duce la deplasarea raporturilor temperaturilor de formare (*sulfură/oxid*, la fel cu clorurile şi oxizii pe care i-am studiat mai sus.



In marea lor majoritate, oxizii caracteristici sunt mai mult sau mai puţin substanţe *greu fuzibile*. Excepţie fac doar puţini dintre ei. Aceasta priveşte în special CO_2, gazos în condiţii obişnuite, Cl_2O_7 lichid şi Mn_2O_7 solid, de asemenea RuO_4 foarte uşor fuzibil (+ 25°) şi OsO_4 (+ 41°), precum şi N_2O_5 (+ 32°) şi SO_3 (+ 45°), care distilă uşor. Oxizii cei mai greu fuzibili sunt oxizii de Be, Mg, Ca, Zr, Hf şi Th, ale căror puncte de fuziune se află între 2500...3000°. Un salt brusc pentru fuzibilitate şi pentru volatilitate prezintă CO_2 şi SiO_2 primul distilă la —78°, iar cel de al doilea se topeşte la 1710° şi fierbe la 2590°.

Toți oxizii caracteristici ai elementelor din perioadele mici sunt incolori. Dimpotrivă, în perioadele mari, mulți dintre ei sunt colorați. Colorațiunea este caracteristică pentru toți membrii din șirurile 1...11 (afară de K), precum și pentru V, Cr, Mn (perioada **4**), Ru, Cd, In, Sb, Te (perioada **5**), W, Re, Os, Hg, Tl, Pb, Bi (perioada **6**), U și multe lantanide.

Dintre oxizii inferiori ai elementelor, cei colorați sunt mult mai numeroși. Comportarea oxizilor colorați față de apă se vede din următoarea comparație aproximativă :

Comportarea față de apă	Caracteristică pentru
A. Disolvare fără reacție chimică vizibilă	Ru, Os
B. Reacție chimică cu formarea hidroxizilor solubili	Metale alcaline și alcalino-pământoase B, C, N, P, As, S, Cr, Cl, Mn, Re
C. Reacție chimică cu formarea hidroxizilor aproape insolubili	Be, Mg, Sc, Y, La, Sb și lantanidele
D. Reacție chimică și solubilitate practic inexistentă	La majoritatea restului elementelor

Hidrații ce corespund oxizilor din clasa Hal se pot obține numai pe cale
indirectă. In apă, aproape toți aceștia (afară de acidul teluric) sunt practic in-
solubili. Hidrații oxizilor Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+} și Hg^{2+} eliberează apa atât de ușor
în condiții obișnuite, încât în mod practic nu-i putem întâlni. Dimpotrivă, nu-
mai compușii superiori ai oxigenului cu Se și J se cunosc sub forma de acizi
și săruri corespunzătoare.

4. Cifra de coordinație maximă a ionilor pozitivi, referitoare la oxigen, de regulă
nu depășește 4. De aceea tipul limită obișnuit al hidroxizilor plurivalenți este $H_x EO_4$
($x = 1...3$). Doar în puține cazuri cifra de coordinație pentru oxigen crește până la 6.
Aici intră în special compuși ca de pildă $H_6(TeO_6)$ și $H_5(JO_6)$. Existența lor este legată,
după cum se vede, de deformabilitatea relativ redusă a atomilor centrali respectivi (carac-
terizați prin pături periferice cu 18 electroni) cu un volum destul de mare. Datorită con-
cordanței ambilor termeni, configurația tetraedrică a EO_4 devine instabilă și trece în aceea
piramidală. Aceasta aduce o deterioare a ecranării atomului central și determină posibi-
litatea captării ulterioare a ionilor de O^{2-} și formarea finală a configurației octaedrice
cu cifra de coordinație 6. Deoarece sarcina ionului OH^{-} este mai mică decât a ionului O^{2-}
în raport cu hidroxidul, cifra de coordinație 6 se întâlnește mai des. Si mai des se întâl-
nește această cifră de coordinație referitor la moleculele neutre de H_2O în ionii hidratați.

Deoarece însușirile hidroxizilor au fost studiate destul de amănunțit mai înainte (XIII, § 3), dăm mai jos o comparație redusă a tipurilor lor cu enumerarea acelor elemente pentru care tipurile date sunt cele mai caracteristice. In comparație sunt trecuți și derivații celor mai importanți oxizi inferiori.

De jos în sus (sau invers), de-a-lungul fiecărei subgrupe a sistemului periodic, însușirile oxizilor caracteristici și ale hidraților lor în general se schimbă după anumite reguli. Prin aceasta, chiar din comparația temperaturilor de formare (de legătură) pe care o dăm mai jos, se vede că analogii elementelor din perioadele mici sunt în cazul de față membri din șirurile 1...7, în timp ce exponenții respectivi din șirurile 11...17 arată devieri dela mersul schimbărilor generale ale mărimilor studiate.

Insuşirile chimice ale hidroxizilor ne lămuresc asupra aceluiaşi fapt. Intr'adevăr, la o trecere de sus în jos de-a-lungul fiecărui şir al analogilor se observă o slăbire regulată a caracterului acid şi o creştere a caracterului bazic al hidroxizilor superiori. Dimpotrivă, CuOH este o bază mai slabă decât NaOH (şi LiOH),

Valenţa E	Tipul de hidroxid caracteristic	Caracterul chimic al hidroxidului		
		Bazic	Amfoter	Acid
I	EOH	Cs, Rb, K, Na, Li, Tl, (Cu), (Ag), (Au)	J	Cl
II	$E(OH)_2$	Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Cd, (Hg)	Zn, Be Pb, Zn	—
III	$E(OH)_3$, HEO_2	La (şi lantanide) Y, Sc, Ir, Rh, Fe, Bi, Tl	In, Al, Ga Cr, Sb, Au	B, As, P, N
IV	$E(OH)_4$, H_2EO_3	Th, Hf, Zr, U, Ce	Ti, Pb, Sn, Pt, Te	Si, C, Ge, Se, S,
V	H_3EO_4, HEO_3	—	Ta, Nb	V, Sb, As, P, N, J, Br, Cl
VI	H_2EO_4	—	U	W, Mo, Cr, Te, Se, S, Mn, Re, Os, Ru
VII	HEO_4	—	—	Mn, Re, Cl, J

hidroxidul de magneziu are numai caracter bazic, în timp ce $Zn(OH)_2$ este amfoter (şi prin însuşiri ea se apropie de $Ba(OH)_2$; însuşirile acide ale $Ca(OH)_3$ sunt redate mai puternic decât la $Al(OH)_3$. Pentru hidraţii elementelor din grupa IV avem următoarele valori ale constantelor de disociere.

E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	EO_7
Li 71	Be 68	B 56	C 24	N 1		
Na 50	Mg 73	Al 66	Si 51	P 36	S 18	Cl ?
K 43, Cu 21	Ca 76, Zn 43	Sc 68, Ga 43	Ti 55, Ge 32	V 44, As 22	Cr 23, Se —	Mn ?, Br —

E	C	Si	Ge
K_1	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$
K_2	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$

Insușirile chimice ale hidroxizilor ne lămuresc asupra aceluiași fapt. Intr'adevăr, la o trecere de sus în jos de-a-lungul fiecărui șir al analogilor se observă o slăbire regulată a caracterului acid și o creștere a caracterului bazic al hidroxizilor superiori. Dimpotrivă, CuOH este o bază mai slabă decât NaOH (și LiOH),

Valența E	Tipul de hidroxid caracteristic	Caracterul chimic al hidroxidului		
		Bazic	Amfoter	Acid
I	EOH	Cs, Rb, K, Na, Li, Tl, (Cu), (Ag), (Au)	J	Cl
II	$E(OH)_2$	Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Cd, (Hg)	Zn, Be Pb, Zn	—
III	$E(OH)_3$ } HEO_2 }	La (și lantanide) Y, Sc, Ir, Rh, Fe, Bi, Tl	In, Al, Ga Cr, Sb, Au	B, As, P, N
IV	$E(OH)_4$ } H_2EO_3 }	Th, Hf, Zr, U, Ce	Ti, Pb, Sn, Pt, Te	Si, C, Ge, Se, S, V, Sb, As, P, N,
V	H_3EO_4 } HEO_3 }	—	Ta, Nb	J, Br, Cl
VI	H_2EO_4	—	U	W, Mo, Cr, Te, Se, S, Mn, Re, Os, Ru
VII	HEO_4	—	—	Mn, Re, Cl, J

hidroxidul de magneziu are numai caracter bazic, în timp ce $Zn(OH)_2$ este amfoter (și prin însușiri ea se apropie de $Ba(OH)_2$; însușirile acide ale $Ca(OH)_3$ sunt redate mai puternic decât la $Al(OH)_3$. Pentru hidrații elementelor din grupa IV avem următoarele valori ale constantelor de disociere.

E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	EO_7
Li	Be	B	C	N		
71	68	56	24	1		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
50	73	66	51	36	18	?
K Cu	Ca Zn	Sc Ga	Ti Ge	V As	Cr Se	Mn Br
43 21	76 43	68 43	55 32	44 22	23 —	? —

E	C	Si	Ge
K_1	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$
K_2	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$

Prin valoarea K_1, germanilul „face un salt" peste siliciu şi se apropie de carbon. In grupa a V-a, acidul fosforic şi arsenic sunt aproximativ egali ca tărie, după cum se vede din comparaţia constantelor de disociere de mai jos :

Acidul	K_1	K_2	K_3
H_3PO_4	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-12}$
H_3AsO_4	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-12}$

Acelaşi fenomen are loc şi în grupa a VI-a în ce priveşte acidul sulfuric ($K_2 = 1.10^{-2}$) şi selenic ($K_2 = 1.10^{-2}$), în timp ce acidul cromic ($K_2=3.10^{-7}$) este mult mai slab decât ceilalţi doi. In grupa a VII-a, acidul de tipul celui clorhidric şi manganic nu se cunoaşte în general pentru brom. Toate aceste date experimentale sunt în perfectă concordanţă cu poziţia fundamentală a studiului despre analogii electronici. (VI, § 4).

§ 5. **Sărurile oxiacizilor**. Deosebit de ilustrativă este comparaţia diferitelor săruri cu anioni complecşi pe care se poate urmări importanţa colosală a tipului de *structură chimică* a compuşilor. Dacă structurile sunt la fel, substanţele caracterizate printr'o aceeaşi *isostructură* şi o aceeaşi clasă sunt deseori foarte apropiate unele de altele prin multe însuşiri, deşi în compoziţia lor elementele componente sunt cu totul deosebite. De exemplu, pentru acizii de tipul HAB_4 estecaracteristică solubilitatea redusă a sărurilor de cesiu. După cum ne arată comparaţia pe care o dăm mai jos, schimbarea naturii chimice ale lui A şi B într'un interval destul de mare se manifestă destul de slab faţă de valorile corespunzătoare (în moli pe litru de H_2O la condiţii obişnuite) :

$CsClO_4$	$CsMnO_4$	$CsReO_4$	$CsJO_4$	$CsBF_4$	$CsAuCl_4$
0,07	0,01	0,03	0,07	0,04	0,02

Tot aşa, solubilitatea redusă a sărurilor de Ba^{2+} este catacteristică pentru acizii de tipul H_2EO_4, când E este foarte diferit (S, Cr, Mo, W, Se Te, Mn, Re Fe, Ru, Os). In ambele cazuri, nu atât caracterul chimic al elementelor ce intră în compoziţia anionului este determinat pentru însuşirile studiate, cât tipul structural al acestora.

1. Dacă două substanţe isostructurale au concomitent şi acelaş număr total de electroni, atunci astfel de compuşi (aşa numiţii *izoterni*)sunt adesea apropiaţi unii de alţii printr'un şir de proprietăţi fizice. Ca exemplu se pot cita N_2O şi CO_2 (câte 22 de electroni), CO şi N_2 (câte 14 electroni), SiC şi AlN (vezi XII, § 2, 28) etc. Pentru primele două perechi dăm mai jos constantele fizice.

Insuşirile	N_2O	CO_2	CO	N_2
Temperatura de topire (°C)	— 91	— 57	— 205	— 210
Temperatura de fierbere (°C)	— 89	— 78	— 192	— 196
Temperatura critică (°C)	+ 37	+ 31	— 139	— 147
Presiunea critică (at.)	72	73	35	34
Solubilitatea în apă la 0° (în volum)	1,3	1,8	0,035	0,024

O asemănare apropiată de cele de mai sus o arată un şir de alte constante fizice ale compuşilor studiaţi.

Datorită influenței puternice a tipului structural putem studia unele însușiri ale derivaților unui anion complex oarecare, ca fiind *tipice* până la un anumit grad. Cunoscându-le, putem obține în majoritatea cazurilor o imagine aproximativă a însușirilor corespunzătoatre ale sărurilor analoage ale altor anioni cu structuri identice. Aceasta se referă în special la câteva săruri ale H_2SO_4, H_2CO_3, HNO_3, pe care le studiem ceva mai jos și la sărurile acizilor isostructurali respectivi.

Sulfații normali (neutrii) sunt în cea mai mare parte ușor solubili în apă, dar insolubili în alcool și în alți solvenți organici. Solubilitatea redusă în apă este caracterizată în special pentru derivații cationilor bivalenți printr'un volum mai mare, cum e la Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+} și Ra^{2+}. Greu solubili sunt și sulfații de Ca^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+}, Th^{4+}, La^{3+} și cei ai câtorva elemente lantanice. Caracteristică pentru multe săruri sulfurice este micșorarea solubilității prin încălzire.

Fără apă cristalizează numai sulfații de K, Pb, Cs, Ag, Hg, Tl, Sr, Ba, Ra, Rb, Sb, Bi, iar sărurile celorlalte metale se separă de obiceiu sub formă de cristale hidratate cu o compoziție oarecare. La aceștia, pentru un șir de cationi bivalenți (Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn), este caracteristică formarea cristalelor hidratate isomorfe între ele, de tipul $ESO_4 \cdot 7\ H_2O$. Dimpotrivă, $CuSO_4$ anexează numai 5 molecule de apă de cristalizare, iar $CaSO_4$ numai 4 molecule, etc. Aproape toate sărurile sulfurice ce se separă sub formă de cristale hidratate, se pot obține și în stare anhidră.

Mulți sulfați cristalizează izomorf cu seleniații, cromații și manganații respectivi. Prin încălzire ei se descompun de obiceiu până la atingerea punctului de fierbere. Excepție fac doar sărurile metalelor alcaline, ce se topesc la temperaturi de aproape 1000⁰, fără să se descompună.

Tendința de intrare a compușilor complecși în sfera interioară este slab redată pentru ionul de SO_4^{2-}. De aceea complecșii sulfați și acizii în cauză nu sunt de obiceiu stabili, iar în soluții diluate ei se descompun aproape total în ionii componenți. Excepție fac doar puțini dintre ei, de exemplu $K_3[Ir(SO_4)_3]$, a cărui soluție proaspăt preparată ne dă un precipitat cu Ba^{2+}. Cele mai importante tipuri structurale ale sulfaților complecși sunt date mai jos:

Valența E	Formula generală (prin analiza)	Se cunosc pentru:
II	$M_2[E(SO_4)_2]$	Be, Mg, Ca, V, Cr, Fe, Co Ni Cu, Zn, Sr, Cd, Pb
III	$M[E(SO_4)_2]$	Al, Sc, Ti V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rh, In, Sb La și lantanidele Ir, Au, Bi, U
IV	$M_3[E(SO_4)_3]$	Sc, Cr, Y, La, Ir, Tl Bi
	$M_2[E(SO_4)_3]$	Zr, Th, Sn, Pb, U
	$M_4[E(SO_4)_4]$	Zr, Ce, Th, U
	$M_6[E(SO_4)_5]$	Ce, U
	$M_8[E(SO_4)_6]$	Th

Printre sulfații complecși cunoscuți, deosebit de interesante sunt două grupuri și anume: „șenitele" și alaunii, ai căror membrii cristalizează între ei

isomorf. Şenitelor le corespunde tipul de structură $M_2 [E(SO_4)_2]$. 6 H_2O, iar alaunilor $M [E(SO_4)_2]$. 12 H_2O.

2. La şenite poate figura ca atom central Mg şi Cd, precum şi elemente din şirurile 7...12 din perioada Mn—Zn, adică cationi bivalenţi ale căror raze ca valori se află într'un interval relativ redus 0,78 Å (Mg^{2+}, Ni^{2+})...1,03 Å (Cd^{2+}). Cationii monovalenţi K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+ şi NH_4^+ au deasemenea raze apropiate : între 1,33 Å pentru K^+, până la 1,65 Å pentru Cs^+. Intru cât solubilitatea moleculară a şenitelor este mult mai mică decât aceea a sărurilor ce intră izolat în compoziţia lor, ele se pot obţine uşor prin simplul amestec al soluţiilor suficient de concentrate. Solubilitatea minimă o au derivaţii Ni^{2+} pe de o parte şi Tl^+ pe de alta, iar aceea maximă derivaţii Cd^{2+} şi Cs^+. Prin creşterea temperaturii, solubilitatea tuturor şenitelor creşte de asemenea. In soluţii diluate ele disociază aproape total în ionii componenţi.

3. *Alaunii* corespund structurii de tipul $M[E(SO_4)_2]$. 12 H_2O şi derivă din ionii trivalenţi, ale căror raze se găsesc între limitele 0,57 Å (Al^{3+}) şi 0,92 Å (In^{3+}). In sistemul periodic, elementele care formează alaunii sunt aşezaţi destul de regulat. In această categorie intră Al, Ga, In (grupa III), Ti, V, Cr, Mn, Fe (şirurile 5...8 din perioada a 4-a) şi Co, Rh, Ir (şirul 9 al analogilor). In calitate de cationi monovalenţi, ei pot intra în compoziţia alaunilor : Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+. Stabilitatea cea mai mare o au alaunii de cesiu, cea mai mică cei de sodiu. In general ultimii nu se pot obţine pentru majoritatea atomilor centrali enumeraţi mai sus. Acelaşi lucru se aplică în unele cazuri şi la derivaţii Tl^+, K^+ şi NH_4^+. De exemplu alauni ai Tl^{3+} se cunosc numai pentru Rb^+ şi Cs^+. In condiţii obişnuite solubilitatea alaunilor este în majoritatea cazurilor relativ redusă. De aceea ei se pot obţine uşor din sărurile componente. De-a-lungul şirului Na^+ Cs^+ solubilitatea lor scade brusc, iar influenţa naturii chimice a E^{3+} se manifestă oarecum slab, precum ne arată datele de mai jos. Ca exemplu (în moli pe litrul de H_2O la 25°), avem :

$M[Al(SO_4)_2]$. 12 H_2O . . .	Na	K	Rb	Cs	NH_4	Tl
	1,78	0,28	0,053	0,014	0,39	0,18
$Cs[E(SO_4)_2]$. 12 H_2O . . .	Al	Ga	In	V	Cr	Fe
	0,014	0,043	0,17	0,021	0,015	0,045

Odată cu creşterea temperaturii, solubilitatea alaunilor se măreşte repede. In soluţii diluate ei disociază aproape total în ionii componenţi.

4. Dependenţa stabilităţii alaunilor de razele E^{3+} şi M^+ se poate urmări bine la sulfaţii complecşi ai Ga^{3+} (0,62 Å), In^{3+} (0,92 Å) şi Tl^{3+} (1,05 Å.

Pentru primul din aceste elemente alaunii se pot obţine pentruîntr) egul şir al cationilor monovalenţi : K^+ (1,33 Å)—N_4^+ (1,43 Å)—Rb^+ (1,49 Å)—Cs^+ (1,65 Å). Dimpotrivă Tl^{3+} nu mai formează în general alauni ; pentru aceasta se cunosc doar cristale hidratate cu compoziţia $M[Tl(SO_4)_2]$. 4 H_2O. In^{3+}, K^+ şi NH_4^+ (peste + 36°) ce ocupă, o poziţie intermediară, dă sulfaţi complecşi de tip analog cu $M[In(SO_4)_2]$. 4 H_2O, în timp ce cu NH_4^+ (sub + 36°), Rb^+ şi Cs^+ formează alauni. Astfel stabilitatea ultimilor, când structura păturii periferice electronice a E^{3+} este aceeaşi, creşte pe măsura micşorării (bine înţeles până la o anumită limită) razei lui şi a creşterii razei M^+.

Din exemplul derivaţiilor NH_4^+ se vede de asemenea influenţa temperaturii : creşterea ei înlesneşte formarea cristalelor hidratate mai sărace în apă. Dimpotrivă, prin coborîrea temperaturilor se reuşeşte să se separe alaunii de litiu şi de aluminiu, care sunt absolut stabili în condiţii obişnuite.

5. Date interesante s'au obţinut din studiul magnetic al unora dintre sulfaţii dubli de tipul celor studiaţi. S'a stabilit că derivatul manganului este paramagnetic exact în aceeaşi măsură în care acest lucru corespunde ionului de Mn^{3+} (vezi fig.404).Dimpotrivă, derivatul lui Co^{3+}, care ar fi trebuit să aibă acelaşi moment magnetic, e diamagnetic. Aceste rezultate au un interes principial din punct de vedere al aprecierii utilităţii criteriului magnetic pentru stabilirea caracterului legăturii complexe (XIV, § 3, 16).

Dintre *carbonaţii* normali sunt solubili în apă doar derivaţii metalelor alcaline NH_4^+ şi Tl^+. La acestea solubilitatea sărurilor carbonice acide de

Li^+ şi Tl^+ este comparativ mică (şi pentru prima din ele scade prin încălzire.) Cei mai greu solubili sunt carbonaţii de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} şi Pb^{2+}.

La reacţiile de înlocuire, descompunerea precipitatelor sărurilor neutre de H_2CO_3 se produce numai atunci, când solubilitatea lor este considerabil mai mică decât la hidroxizii respectivi. Aceasta are loc în special pentru ionii din şirurile 2 şi 3 ale analogilor (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sc^{3+}, La^{3+} şi lantanide), precum şi Ag^+, Pb^{2+}, Mn^{2+} şi Cd^{2+}. Restul de cationi, prin reacţie cu carbonaţii solubili, dau sau săruri carbonice bazice (majoritatea) sau hidraţi liberi ai oxizilor (de exemplu, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}). Pentru un şir de cationi (mulţi din ei trivalenţi Hg^{2+}, Cu^{2+}, etc.) carbonaţii normali nu se pot obţine în general, deoarece sunt instabili în condiţii obişnuite.

Formarea cristalelor hidratate pentru sărurile carbonice acide este puţin caracteristică şi se cunoaşte doar la derivaţii a puţine elemente (în special Na, Sc, Y, La şi lantanide). Prin încălzirea carbonaţilor anhidri, aceştia se descompun de obiceiu chiar până la atingerea punctului de fuziune. Excepţie fac sărurile metalelor alcaline, ce se topesc la temperaturi de aproape 800° şi Tl_2CO_3 (temperatura de fuziune 272°). Carbonaţi complecşi cu o compoziţie anumită se cunosc doar pentru puţine elemente:

Valenţa E	Formula generală (prin analiză)	Se cunosc pentru
II	$M_2[E(CO_3)_2]$	Be, Mg, Ca, Co, Ni, Cu
III	$M[E(CO_3)_2]$	Sc, Y, La şi lantanide
IV	$M_6[E(CO_3)_5]$	Th, Ce

6. Solubilitatea tuturor acestor complecşi este mai mare decât la carbonaţii normali ai atomilor centrali. De aceea, prin precipitarea sărurilor elementelor studiate cu soluţii suficient de concentrate de carbonaţi neutri, precipitatul ce se depune se disolvă din nou în excesul de precipitant. Aceasta se referă la Ag^+, Sc^{3+}, Y^{3+} şi Th^{4+}. Din asemenea soluţii, carbonaţii complecşi se pot obţine sub formă de cristale bine formate.

7. O mare asemănare cu carbonaţii (în ceea ce priveşte solubilitatea sărurilor, stabilitatea, etc.), o manifestă în multe cazuri sulfiţii corespunzători. Totuşi tendinţa de a intra în sfera interioară se manifestă la ionul SO_3^{2-} mult mai puternic decât la ionii de CO_3^{2-} şi SO_4^{2-}. In legătură cu aceasta sulfiţii complecşi sunt de regulă foarte stabili şi în soluţie nu se descompun. Tipurile lor principale studiate se compară mai jos.

Valenţa E	Formula generală după analiză	Cunoscute pentru
I	$M[E\,SO]_3]$	Ag, Cu
II	$M_3[E(SO_3)_2]$	Au
	$M_2[E(SO_3)_2]$	Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Hg, Pt, Rh
III	$M_4[E(SO_3)_3]$	Ru
	$M_6[E(SO_3)_4]$	Pd, Pt, Ni
	$M_3[E(SO_3)_3]$	Co, Rh, Ir
	$M_5[E(SO_3)_4]$	Au
IV	$M_4[E(SO_3)_4]$	U, Th

Din tabelele de mai sus se vede cum compuşii sulfului sunt caracteristici pentru elementele seriilor 9...12 din seria analogilor şi pentru unii din vecinii lor cei mai apropiaţi (Fe, Mn). Un interes deosebit îl prezintă complexul oarecum neobişnuit $(NH_4)_9[Fe(SO_3)_6]$, ce se obţine sub formă de cristale portocalii perfect formate. E posibil că în realitate structura lui să fie formulată alftel şi anume : $(NH_4)_3[Fe(SO_3NH_4)_6]$.

Câteodată formarea compuşilor complecşi se produce foarte violent. De exemplu, reacţia din schema :



$$HgO + 2\,K_2SO_3 + H_2O = K_2[Hg(SO_3)_2] + 2\,KOH$$

e însoţită de o puternică încălzire a lichidului. Din soluţia obişnuită mercurul nu poate fi precipitat nici prin alcali nici prin carbonaţi, fosfaţi etc. După toate probabilităţile, în asemenea cazuri, legătura complexă se produce între atomul central şi sulful anionului sulfidic.

Domeniul de existenţă a *nitraţilor* e mult mai larg decât a carbonaţilor şi puţin mai redus decât al sulfaţilor. Pentru unii cationi, ce se oxidează foarte uşor (de exemplu Cr^{2+}) se formează săruri puternic hidrolizabile (de exemplu Sb^{3+} şi Sn^{4+}). Sulfaţii lor se cunosc, în timp ce nitraţii nu pot fi obţinuţi. Pe de altă parte, mulţi cationi, care normal nu dau carbonaţi (seria elementelor trivalente Cu^{2+}, etc.) dau azotaţi foarte stabili.

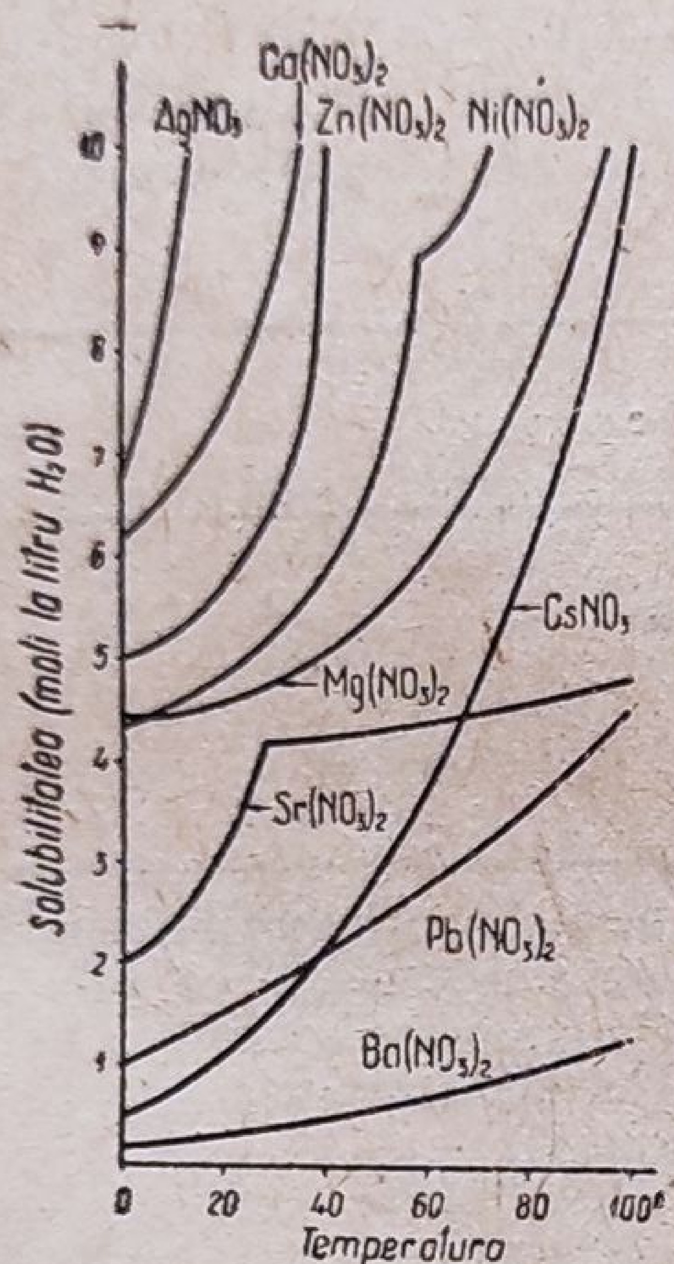


Fig. 454. — Solubilitatea unor nitraţi

Toţi nitraţii cationilor elementari sunt solubili uşor în apă, iar ridicarea temperaturii duce la o puternică mărire a solubilităţii lor (fig. 454). Evaporând soluţiile azotaţilor, numai puţine din ele (în special Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, Ba şi Rb) se separă în stare anhidră. Derivaţii majorităţii cationilor bivalenţi cristalizează cu 4...6 molecule de apă, iar cationii trivalenţi cu 9. La aer majoritatea acestor cristale hidratate sunt higroscopice. Din contră, cristalele anhidre sunt şi nehigroscopice (afară de $NaNO_3$).

Incălzind sărurile anhidre ale azotului, ele se descompun la temperaturi sub aceea de topire. Excepţie dela această regulă o fac numai foarte puţine. Dintre ultimele sunt : derivaţii Ag^+ şi Tl^+ (temp. de topire 200°) ai metalelor alcaline (cca 300...400°) şi alcalino-pământoase (cca 600°). După cum s'a menţionat şi mai sus (IX, § 3) caracterul descompunerii termice a nitraţilor depinde într'o mare măsură de natura chimică a cationului.

Pentru ionul NO_3^- participarea lui la sfera interioară a compuşilor complecşi nu e caracteristică. De aceea acizii complecşi nitrici sunt cunoscuţi numai pentru un număr restrâns de elemente, iar în soluţie, de regulă, ei se desfac uşor în ionii componenţi. Tipurile lor cele mai importante sunt date mai jos.

8. Din tabela de mai sus se vede că în cazul de faţă atomii centrali sunt în special cationii voluminoşi al elementelor perioadei a 6-a. Foarte caracteristici sunt complecşii toriului, ce cristalizează admirabil având formula $M_2[Th(NO_3)_6]$. E interesant de remarcat că sărurile metalelor alcaline corespunzătoare acestor formule nu conţin apă de cristalizare, iar toţi derivaţii metalelor alcalino-pământoase cristalizează cu 8 molecule de apă.

Acest fapt ne face să credem că apa de cristalizare e legată de cationul bivalent al sării și ca atare corespunde formulei $[M(OH_2)_8]\,[Th(NO_3)_6]$. O structură analoagă o au probabil și derivații respectivi ai cesiului.

Valența E	Formula generală după analiza	Cunoscute pentru
I	$M\,[E\,(NO_3)_2]$	H, Ag
	$M_2[E\,(NO_3)_3]$	H, Ag
II	$M_2[E\,(NO_3)_4]$	Sr, Ba, Pb, Hg
III	$M\,[E\,(NO_3)_4]$	Au
	$M_2[E\,(NO_3)_5]$	Tl, In, La și câteva lantanide
	$M_3[E\,(NO_3)_6]$	Au, Ce
IV	$M\,[E\,(NO_3)_5]$	Th
	$M_2[E\,(NO_3)_6]$	Ce, Th

9. In afară de tipurile de acizi complecși ai azotului, mai sus enumerați, e foarte caracteristic un tip mai complicat $M^{II}{}_3[E^{III}(NO_3)_6]\,.\,24\,H_2O$. In calitate de cationi-trivalent-atomi centrali apar în special Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sn, Gd, iar în calitate de cationi bivalenți ai sferei exterioare, Mg, Mn, Co, Ni, Zn. Formarea sărurilor ce cristalizează perfect în acest fel e folosită pentru separarea elementelor din familia lantanidelor. Structura lor corespunde probabil formulei $[M(OH_2)_8]_3[E(NO_3)_6]_2$.

10. Prin opoziție față de ionul NO_3^-, pentru ionul NO_2^- pătrunderea lui în sfera interioară a compușilor complecși este caracteristică. In legătură cu acest fapt compușii complecși azotoși sunt de regulă foarte stabili și în soluții nu se desfac aproape deloc în ionii componenți. Tipurile lor cele mai importante sunt date mai jos:

Valența E	Formula generală (prin analiză)	Cunoscute pentru
I	$M\,[E\,(NO_2)_2]$	Ag,
II	$M\,[E\,(NO_2)_3]$	Sr, Ba, Pb, Cd, Hg
	$M_3\,[E\,(NO_2)_4]$	Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb, Pd, V
	$M_2\,[E\,(NO_2)_5]$	Hg, Cu
	$M_4\,[E\,(NO_2)_6]$	Ni, Co, Fe, Cu
III	$M_2\,[E\,(NO_2)_5]$	Os, Ru, și lantanide
	$M_3\,[E\,(NO_2)_6]$	Co, Rh, Ir, Ru, Bi

In afară de compușii de mai sus, pentru compușii azotoși complecși sunt foarte obișnuite sărurile mixte în special de tipul $M_3^{I}\,M^{II}\,[Ag(NO_2)_6]$ și $M^{I}\,M_2^{II}\,[E(NO_2)_6]$, unde M^{I} e metal alcalin, iar M^{II} alcalino-pământos sau Pb^{2+} și $E - Fe^{2+}$, Ni^{2+}, Cu^{2+}.

Precum se vede din totalitatea materiei expuse în capitolul de față, care e o formulare a legii periodicității, sistemul elementelor poate servi în fapt la sistematizarea proprietăților nu numai pentru atomi, ci și pentru ioni. Multe lucruri nelămurite ca și multe probleme ce se ridică au la bază desigur insuficiența cunoștințelor noastre faptice. Pe de altă parte însă se pun o serie de întrebări la care se va putea răspunde numai după ce cunoștințele noastre teoretice vor fi mai desvoltate. De exemplu, până astăzi nu a fost lămurit caracterul legăturilor chimice la carbonilii metalici, nu s'a clarificat dece pentru Cr și Mn stările tetra-și pentavalente nu sunt caracteristice, dece valențele superioare sunt mai puțin caracteristice pentru Ag decât pentru Cu și Au, etc.

XVI. NUCLEUL ATOMIC

După cum s'a spus mai înainte (III, § 2), punctul de plecare pentru cercetările atomice l-a constituit descoperirea radioactivității. Acest fenomen, contrar proceselor chimice obișnuite, nu putea fi explicat din punctul de vedere al modelelor atomice.

Aplicarea inegală a modelelor atomice pentru ambele situații este determinată de diferența fundamentală dintre dezagregarea radioactivă și reacțiile chimice. Dacă ultimele sunt legate de transformările ce se ivesc în straturile periferice ale atomului, desintegrarea radioactivă reprezintă o reacție chimică ce se produce în *însuși nucleul atomului*.

Probabil, explicarea unor astfel de reacții nucleare ar prezenta o cunoaștere mai profundă a substanțelor și a transformărilor lor. Ori pentru aceasta este necesară nu numai cunoașterea sarcinii generale a nucleului, ci și o imagine clară a *structurii* lui *interne*. In prezent asistăm la primele faze de desvoltare ale acestui nou domeniu al chimiei, *chimia nucleelor atomice*.

§ 1. **Serii radioactive.** In anii care au urmat descoperirii radioactvității uraniului (Becquerel, 1896) s'a văzut că aceasta este caracteristică și pentru alte elemente (Th, Ac, Rn, etc.), ce fac parte în special din perioada a 7-a. Studiile întreprinse asupra acestei chestiuni în primul sfert al secolului actual, au demonstrat că desagregarea elementelor radioactive e o reacție foarte complicată, care trece, în majoritatea cazurilor, prin câteva faze succesive și este legată de formarea unei serii de produse intermediare.

1. Despre problema cauzelor *desagregării* radioactive în sine există două puncte de vedere mai importante. Conform uneia dintre aceste ipoteze (Perrin, 1920), ea este provocată de razele cosmice, a căror energie absorbită de elementele radioactive este mai mare decât cea emanată prin desagregarea lor. Procesul este deci în întreaga lui complexitate, *endotermic*, iar atomii elementelor radioactive sunt simpli „transformatori de energie".

Ipoteza lui Perrin este foarte interesantă și conține indiscutabil elemente reale. Totuși, în general, ea nu este confirmată de experiențe, ci dimpotrivă le contrazice. Inr'adevăr, toate încercările dea accelera desagregarea radioactivă naturală au eșuat. In același timp nu s'a observat nicio scădere a activității preparatelor radioactive de Ra, chiar atunci când s'au luat cele mai riguroase măsuri de izolare pentru a preîntâmpina orice influențe din exterior. Principial, ipoteza lui Perrin nu poate de asemenea să ne satisfacă, deoarec ea caută să reducă desintegrarea la un simplu efect al unor cauze externe. Ori „fiecare fenomen e contradictoriu în sensul că din sine însuși produce acele elemente care, mai devreme sau mai târziu, vor pune capăt existenței lui" (Plehanov).

Conform unui alt punct de vedere, pe care actualmente îl împărtășește majoritatea savanților, desagregarea radioactivă este determinată de *însăși* particularitățile sistemului

nuclear al elementelor respective. Deoarece o astfel de desagregare prezintă schimbări sub formă de salturi, se impune ca acestea să fi fost precedate de acumulări contradictorii în nucleul atomic radioactiv, contradicţii ce-l aduc în stare de „excitare". „Aceste salturi presupun o continuă schimbare care, la rândul ei, duce invariabil la salturi. Acestea sunt două momente necesare ale aceluiaşi proces. Imaginându-ne lipsa unuia din ele, întregul proces va deveni imposibil şi de neconceput" (Plehanov). Apariţia unor astfel de contradicţii interne în nucleu este cu atât mai probabilă, cu cât structura lui este mai complicată. De aceea sunt radioactive aproape numai elementele cele mai grele.

2. Substanţele ce suferă desagregarea radioactivă emit, alături de razele α, β şi γ, de asemenea şi importante cantităţi de căldură. De exemplu, fiecare gram de radiu degajă circa 140 cal. pe oră. Dacă se ţine seamă de conţinutul total de elemente radioactive din scoarţa pământului, se poate deduce că fiecare tonă de pământ primeşte dela desagregarea radioactivă o medie de 8 cal. anual. In total această cantitate reprezintă circa trei sferturi din căldura proprie a pământului, pe care acesta o emană în spaţiul interplanetar. In felul acesta desagregarea radioactivă are o mare importanţă pentru echilibrul termic al pământului, deoarece prin ea răcirea lui este mult frânată.

3. S'a observat că sământa expusă unei puternice acţiuni radioactive îşi pierde facultatea de a germina, în timp ce, dacă este expusă unei acţiuni slabe, creşterea plantelor este dimpotrivă stimulată. De aici a pornit ideea folosirii în agricultură a „îngrăşămintelor radioactive" (sub formă de minereuri de uraniu fin măcinate sau care conţin Rn diluat în apă etc.). Acest procedeu n'a dat până acum rezultate practice.

4. Radiaţiile radioactive au asupra organismului uman o acţiune foarte puternică, producând erupţii cutanate dureroase, arsuri grave şi abcese complicate. Pe de altă parte, aplicate în doze mici, ele sunt folosite cu succes la tratarea cancerului. Această acţiune este determinată şi de faptul că tumorile patologice şi ţesuturile bolnave sunt distruse mai uşor prin radiaţiile radioactive decât ţesuturile sănătoase. Şederea în încăperile unde se află substanţe radioactive produce oboseală, somnolenţă, dureri de cap, ameţeli şi o irascibilitate pronunţată. Activitatea îndelungată cu substanţe radioactive poate provoca anemii pernicioase.

Studiul metodic al fenomenelor radioactive este bazat în special pe unele efecte exterioare, pe care le provoacă razele α, β şi γ. Aceasta priveşte în primul rând fosforescenţa multor corpuri solide (în special ZnS cristalizată). Dacă acoperim o bucată de carton cu o asemenea substanţă şi apoi o expunem unei surse de radiaţii, trecând-o apoi într'o cameră întunecoasă, se va observa clar o luminiscenţă pe ecran. Cu ajutorul lupei sau al unui microscop cu o mărire nu prea mare se poate observa cu uşurinţă că această luminiscenţă este compusă dintr'o serie de scânteieri determinate de loviturile, pe care le primeşte substanţa în special din partea razelor α. Folosind un *spintariscop*, aceste scânteieri pot fi foarte uşor observate. Construcţia lui se poate vedea din fig. 455 (*A* substanţa radioactivă, *B* lupa, *C* ecran). Insăşi aceste scânteieri sunt dovezile cele mai vizibile ale realităţii existenţii atomilor (III, § 1).

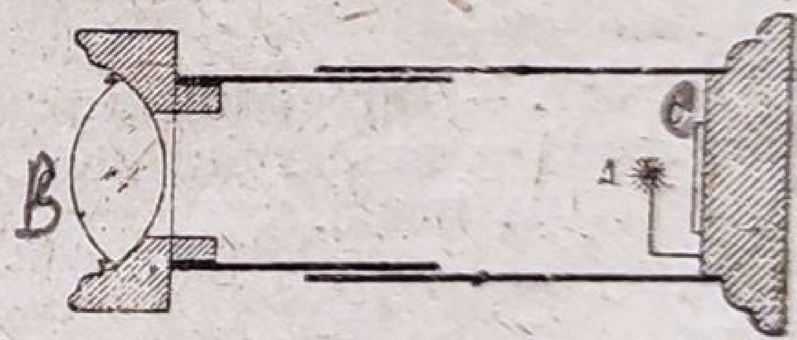


Fig. 455. — Spintariscopul.

La baza altei metode pentru studiul radiaţiilor radioactive se află acţiunea lor asupra plăcii fotografice. In fine, o a treia metodă este bazată pe ionizarea aerului în dauna moleculelor ce-l alcătuesc şi din care sunt smulşi electroni separaţi (III, § 2). Ultima metodă este cea mai sensibilă, deoarece cu ajutorul aparatelor electrice se poate determina existenţa unor ionizări extrem de slabe.

5. Aparatul electric cel mai des întrebuinţat pentru studiul proceselor radioactive este *contorul Geiger* (1908). Schema formei sale actuale este arătată în fig. 456. Acest contor constă dintr'un cilindru metalic cu aer rarefiat, având întins de-a-lungul axului său un

fir metalic subțire. Intre acest fir și pereții cilindrului se produce o mare tensiune, care este adusă până la punctul când este aproape suficientă pentru a produce scânteia (descărcarea electrică). Atunci când o radiație radioactivă ajunge în interiorul cilindrului (prin foițe metalice subțiri care închid orificiile practicate în perete, sau care izolează părțile laterale, aceasta ionizează aerul și astfel provoacă o descărcare marcată imediat de un electrometru. Contorul Geiger este atât de sensibil, încât reacționează la fiecare particulă α, β sau γ în parte. Prin unele perfecționări ale construcției aparatului acțiunea lui poate fi înregistrată în mod automat (fig. 457).

6. *Amestecurile permanent luminiscente* se bazează pe aceste proprietăți ale unor elemente. Ele consistă de obicei dintr'o pulbere cristalină de ZnS, pe de o parte și pe de altă parte dintr'o sare de radiu aflată într'o proporție foarte mică (0,1...0,2 g la un kg de amestec). Uneori se mai adaugă și alte elemente ca Bi, Cu, etc., ce măresc strălucirea luminiscenței sau îi schimbă coloarea. Din amestecuri astfel obținute se prepară apoi vopselele ce acoperă diferite obiecte și aparate de semnalizare (aparate de măsurat, etc.).

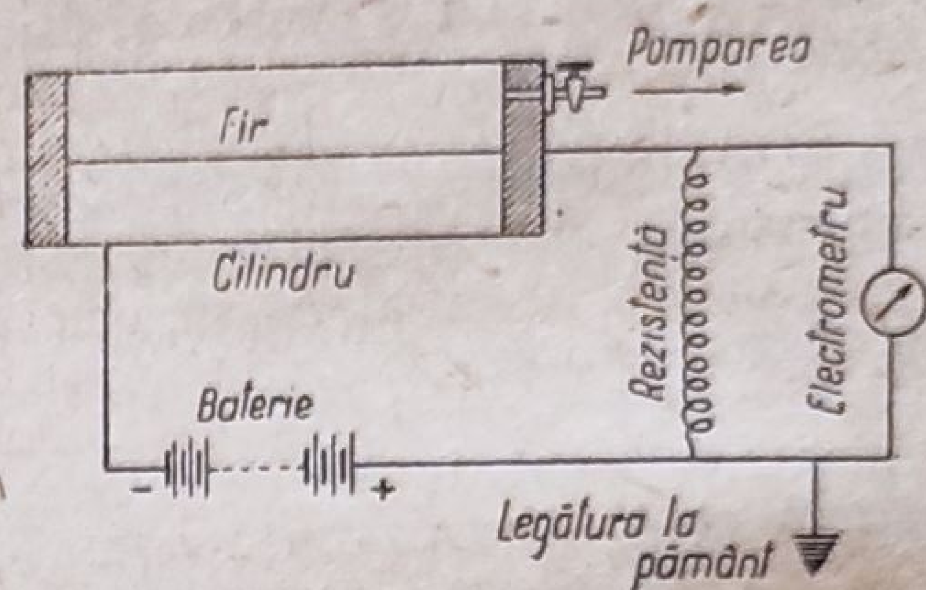


Fig. 456. — Schema contorului Geiger.

7. Acțiunea radiațiilor radioactive asupra substanțelor înconjurătoare se manifestă destul de puternic. Astfel ea provoacă în multe cazuri ca săruri incolore, aflate în cristale ori minerale, etc., să fie colorate. Ca exemplu foarte cunoscut poate fi dat albastrul sării ce se găsește în natură și a cărei coloare este determinată de atomii neutri de sodiu pe care-i conține. Aceștia se formează din ionii respectivi, în special sub acțiunea razelor β, produse de minereurile de radiu ce se descompun în vecinătate. O astfel de explicație a provenienței colorației albastre a NaCl se confirmă prin faptul că ea apare și în condiții de laborator pentru sarea gemă incoloră, sub influența radiațiilor de radiu.

Sticla de cuarț, sub acțiunea radiațiilor radioactive, devine treptat casantă, fosforul alb se transformă în fosfor roșu, diamantul se transformă la suprafață în grafit, oxigenul din aer se transformă în ozon, etc. Apa sub influența radiațiilor de radiu se descompune în oxigen și hidrogen, formându-se parțial ozon și apă oxigenată. Gaze ca : CO, CO_2, SO_2, NH_3, H_2S, HCl, etc., se descompun în elementele componente și apoi se formează din nou din ele. Multe săruri de radiu suferă descompuneri sub acțiunea propriilor radiații. Spre exemplu, $RaBr_2$ pune treptat bromul în libertate și la aer se transformă în $RaCO_3$. In toate aceste reacții chimice acțiunea cea mai puternică o au razele α, una mai slabă razele β, iar una și mai slabă razele γ.

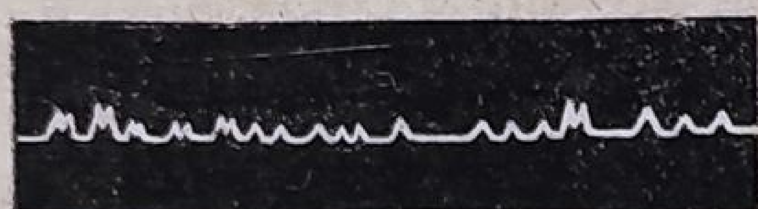


Fig. 457. — Inregistrarea automată a numărului de particule.

Acțiunea de ionizare cea mai puternică o au razele α și urmează apoi descrescând cele β și γ (ca raport între ele am avea aproximativ 10.000 : 100 : 1). Din contra, penetrabilitatea cea mai mare prin diferite substanțe o au razele γ. Astfel, razele α sunt oprite total de o foiță de aluminiu groasă de 0,1 mm ; pentru a opri însă total razele β este necesară o foaie de aluminiu de 5 mm grosime, în timp ce razele γ nu sunt oprite deloc de plăcile de aluminiu. Folosind aceste fapte, precum și diferențele de devieri pe care le suferă cele trei categorii de raze atunci când sunt sub influența câmpului electric sau magnetic, fiecare din aceste radiații radioactive poate fi separată și studiată izolat.

Razele α sunt nuclee de heliu, caracterizat prin greutatea atomică 4 și o sarcină pozitivă dublă. Odată cu eliminarea particulei α atomul respectiv pierde concomitent doi electroni din orbitele periferice. Pe baza observării scânteierilor s'a calculat că fiecare gram de radiu pur emană 37 miliarde particule α pe secundă.

Cu toate că acest număr este colosal, totuși el corespunde desagregării unui singur atom de radiu la fiecare 72 miliarde existente. Activitatea unui gram de radiu — 37 miliarde de desagregări pe secundă — se ia drept unitate de măsură radio-activă denumindu-se „*curie*". Recent, sub denumirea de „*rutherford* (prescurtat „ rd "), a fost propusă o unitate mai practică, egală cu 1 milion de desagregări pe secundă.

Studiindu-se devierile particulelor α în câmpul electric și magnetic, s'a calculat că viteza lor inițială este 14 . . . 20.000 km/s. Pentru comparație este interesant de remarcat că proiectilul unui tun modern nu atinge nici 2 km/s. Energia cinetică a particulelor α depășește de zeci de milioane de ori energia cinetică a moleculei de gaz în condiții normale. Dacă particula α n'ar întâmpina în drum obstacole, ea ar putea face ocolul pământului în două secunde. In realitate, pe fiecare milimetru de drum, ea lovindu-se de moleculele gazelor din aer, va suferi câteva mii de ciocniri, iar ca rezultat al acestor ciocniri, particula α pierde repede din viteza ei și în același timp scoate electroni din moleculele acestor gaze.

Experiențele arată că *lungimea traiectoriei reale* a particulelor α prin aer, variază între 2,5 . . . 8,5 cm (la 15^0 și 760 mm). In alte condiții similare lungimea traiectoriei sale este proporțională cu puterea a treia a vitezei sale inițiale. Este foarte important faptul că pentru marea majoritate a particulelor α, eliminate de un corp radioactiv dat, lungimea traiectoriei e o câtime constantă. Acest fapt permite ca aceasta să fie folosită pentru caracterizarea corpurilor radioactive. De exemplu, radiul poate fi caracterizat prin lungimea traiectoriei particulelor α eliminate de el, care este egală cu 3,30 cm, pentru toriu este egală cu 2,52 cm, etc.

Terminându-și traiectul, nucleul de heliu (He^{2+}), eliminat sub formă de particulă α, își asociază doi electroni și se transformă într'un atom neutru. Fiecare gram de radiu (împreună cu produsele desagregării sale) produce anual cca 0,16 cm^3 de heliu. De aceea toate minereurile radioactive conțin heliu, câteodată în cantități destul de mari (până la câtiva litri pe kg.).

Razele β sunt electoni emiși de nucleele atomilor radioactivi. Ele ating o viteză inițială până la aproximativ 300.000 km/s și lungimea traiectoriilor lor prin aer ajunge până la 100 cm. In opoziție cu razele α ,razele β, chiar atunci când sunt produse de același element radioactiv, au lungimile traiectoriilor și vitezele inițiale diferite. Ultimele observații se referă la razele γ, care sunt în totul asemănătoare razelor Röntgen și se deosebesc de acestea doar printr'o „ duritate " mai mare.

8. După proveniența lor razele γ sunt în parte raze *primare*, ce apar la desagregarea nucleului atomului radioactiv, iar cealaltă parte este de natură *secundară*, deoarece sunt produse de loviturile particulelor β date atomilor radioactivi vecini, Ultimul fenomen, în general, este pe deplin analog cu cel ce se produce într'un tub Röntgen. Razele γ produse de nucleu, la rândul lor pot determina expulzarea unei părți din electronii periferici, producând prin aceasta raze β secundare.

O altă formă de radiație secundară, ce are loc în timpul desagregării radioactive, este în legătură cu particula α. Dacă am privi nucleul atomului radioactiv și particula α emanată respectiv ca tun și proiectil, probabil că în momentul „expulzării proiectilului" trebue să aibă loc un „recul" al tunului. De aceea atomul ce emite o particulă face el însuși un salt în sens invers, având o viteză inițială destul de mare (invers proporțională cu masa lui). Ciocnindu-se de moleculele ce le întâlnește în cale, el poate disloca și proiecta electronii

din ele, precum și să-și piardă parțial din proprii săi electroni și prin aceasta să capete temporar o sarcină pozitivă. Fenomenul reculului radioactiv are loc (deși într'o măsură mult mai mică) și la expulzarea particulei β.

In sfârșit, putem privi ca radiație secundară și electronii Röntgen (raze delta), smulși de către razele primare din moleculele întâlnite în cale, precum și razele Röntgen ce se produc, atunci când în locul electronilor smulși sunt asociați alți electroni. Toate radiațiile secundare enumerate mai sus sunt luate în seamă în studierea materiei acestui capitol.

Scurt timp după descoperirea radiului s'a observat că toate substanțele ce se află în apropierea lui devin radioactive. Cauza acestei radioactivități „induse" a devenit clară numai atunci când s'a lămurit că desagregarea se produce conform următoarei scheme sumare: Ra = He + Rn și că însuși unul din aceste gaze inerte — radonul — suferă o desagregare ulterioară. Produsele acesteia ating toate substanțele cu care a putut intra în contact radonul și condiționează apariția radioactivității „induse" (artificiale).

Așa cum s'a arătat mai sus (III, § 2), Curie a descoperit aproape concomitent cu radiul și un alt element radioactiv: poloniul, care se caracterizează prin lungimea traiectoriilor particulelor α (pe care le emană), lungime egală cu 3,85 cm, iar din punct de vedere chimic este analogul telurului. Studiile recente efectuate asupra radioactivității artificiale au demonstrat că Po este cuprins între produsele desagregării radonului. Pe de altă parte se știa, că radiul se găsește exclusiv în minereuri de uran, iar ultimele conțin neapărat și un element neradioactiv, plumbul. In felul acesta a luat naștere ideea că elementele enumerate—U, Ra, Rn, Po, Pb—cu toate diferențele dintre ele, în ceea ce privește greutatea atomică și proprietățile lor chimice sunt oarecum înrudite. Studiile ulterioare au confirmat în totul această ipoteză: s'a demonstrat că toate aceste elemente sunt termenii seriei *radioactive*, care începe cu U și se termină cu Pb. Serii asemănătoare se cunosc pentru actiniu și toriu. Toate aceste serii sunt trecute în tabela dată mai departe (vezi pag. 824).

Ca exemplu să studiem mai amănunțit seria uraniului. Uraniul expulzează singur particula α și prin aceasta trece în uraniul numit UX_1. Deoarece particula α are o sarcină pozitivă egală cu 2 și masa 4, greutatea atomică a UX_1 va fi cu patru unități mai mică decât a uraniului, iar sarcina lui pozitivă 90. Acest fapt determină asemănarea lui UX_1, din punct de vedere al proprietăților *chimice*, mai mult cu toriul decât cu uraniul.

Desagregarea ulterioară a UX_1 se produce prin dislocarea particulei β. Deoarece această particulă are o masă infimă (1/1820 în unități de greutate atomică) și o sarcină negativă, greutatea atomică, din punct de vedere practic, nu se schimbă în timp ce sarcina pozitivă a atomului crește cu o unitate. Din această cauză UX_2, din punct de vedere chimic, nu mai seamănă cu toriul, ci cu protoactiniul. Desagregarea asemănătoare lui UX_2 duce la formarea lui UII care, din punct de vedere chimic, seamănă în totul cu U obișnuit (denumit câteodată și UI), deosebindu-se de acesta doar prin greutatea atomică.

Studiul acestei particele din seria uraniului demonstrează că schimbările radioactive sunt însoțite de expulzarea particulei α sau β din nucleul atomului dat (uneori și de expulzare concomitentă a particulei γ). Expulzarea particulei α din nucleul atomului radioactiv este însoțită de saltul a doi electroni de pe orbita periferică, iar expulzarea particulei β este însoțită de asocierea unui

electron pe orbita periferică. In primul caz, produsul desagregării trece în schema sistemului periodic *cu două grupe spre stânga*, iar în al doilea caz cu *o grupă în dreapta* (așa numita *lege a transmutațiilor*). Prin pierderea particulei α (transformarea α) greutatea atomică se micșorează cu 4 unități, în timp ce prin pierderea particulei β nu se produce nicio schimbare sensibilă a greutății atomice.

Desagregarea ulterioară a lui UII se produce cu expulzarea succesivă din nucleu a 5 particule α iar ca produse intermediare se obțin ioniu, radiu, rodon, RaA și RaB. Ultimul eliberând o particulă β se transformă în RaC, pentru a cărui desagregare sunt posibile două căi. Cea mai mare parte din acesta emană întâi o particulă β și apoi o particulă α (trecerea prin RaC), iar numai o mică parte emană întâi o particulă α și apoi una β (trecerea prin RaC″). In ambele cazuri se formează RaD, care expulzează succesiv 2 particule β și se transformă apoi în poloniu (prin RaE). Prin emanarea unei particule α, Po trece în plumb, care încheie seria uraniului. Desagregarea se produce analog și pentru seriile actiniului și ale toriului, ambele aceste serii fiind asemănătoare în general cu seria uraniului.

9. Din punct de vedere al chimiei generale este foarte interesant faptul (demonstrat de Peri în 1939), că elementul 87, necunoscut în stare stabilă, are un isotop radioactiv. Acest isotop (cu simbolul chimic AcK) se produce prin schimbarea relativ rară a Ac care, expulzând o particulă α, se transformă el însuși repede, eliberând o particulă β, în AcX. Asemănarea sa chimică cu cesiul se demonstrează prin precipitarea lor comună sub forma de perclorați sau cloroplatinați. Pentru elementul 87 s'a propus în general denumirea de Francium (Fr). Sunt indicații că și elementul 85 ar avea isotopi radioactivi, ce se produc prin desagregarea β (extrem de rară) a ThA și RaA.

Datorită diferențelor dintre proprietățile chimice ale membrilor aceleiași serii radioactive, aceștia pot fi izolați. De exemplu, pe o placă de cupru metalic cufundată într'o soluție de amestec de RaD și RaE precipită numai RaE, în timp ce RaD rămâne în soluție. La fel, un curent de aer ce trece deasupra unui preparat de radiu duce cu sine numai radonul gazos, separându-l prin aceasta de radiu.

Radiațiile radioactive ale aerului, ce conține radon, au demonstrat că, pe măsură ce radonul se împuținează (datorită desagregării), desagregarea se încetinește, așa cum se vede din fig. 458. Ulterior s'a observat că desagregarea celorlalte corpuri radioactive se produce potrivit unor curbe similare (având numai o altă scară pe axa absciselor). De aici rezultă că la baza tuturor proceselor de mai sus stă aceeași lege. Această *lege a transformărilor radioactive* sună astfel: *numărul de atomi ai unui corp radioactiv ce se desagregă pe unitate de timp, este proporțional cu numărul lor total inițial.*

10. Dacă însemnăm prin P numărul de atomi desagregați pe unitatea de timp (o secundă), iar numărul lor total inițial prin H, atunci legea de mai sus poate fi exprimată prin relația $P = \lambda H$. Coeficientul de proporționalitate (λ) se numește *constanta de transformare* și, pentru fiecare element radioactiv, este o mărime absolut determinată, care-l caracterizează. Ea poate fi ușor determinată, dacă se cunoaște din experiență (prin numărarea scânteierilor) numărul atomilor desagregați pe secundă. De exemplu, după cum s'a arătat mai sus pentru radiu, $P = 37 \cdot 10^9$. Pe de altă parte numărul de atomi dintr'un gram de radiu este egal cu $6{,}02 \cdot 10^{23} : 226$ (greutatea atomică a Ra) $= 2{,}66 \cdot 10^{21}$; deci $\lambda = P : H = 37 \cdot 10^9 : 2{,}66 \cdot 10^{21} = 1{,}39 \cdot 10^{-11}$. Există o metodă pentru calculul constantei pornind dela lungimea traiectoriei particulei α expulzate de elementul radioactiv dat. Se pare că

constanta de transformare reprezintă raportul dintre numărul de atomi desagregați într'o unitate de timp (1 secundă) și numărul inițial de atomi, iar inversul ei indică din câți atomi ai unui element radioactiv dat se desagregă unul pe secundă.

Din curba fig. 458 se vede că desintegrarea *totală* a radonului (și a altor substanțe radioactive) se poate termina numai după un timp nesfârșit de îndelungat. De aceea, pentru a caracteriza *existența medie a elementului radioactiv*, se folosește perioada sa radioactivă corespunzătoare unui *timp de înjumătățire* (T), adică timpul în care se desintegrează *jumătate* din cantitatea inițială dată. Pentru radon perioada radioactivă este de circa 4 zile (mai exact 3, 825 zile). După cum se va vedea din tabelele ce urmează, pentru alte elemente radioactive, T variază între limite foarte largi, care merg dela miliarde de ani până la fracțiuni de secundă.

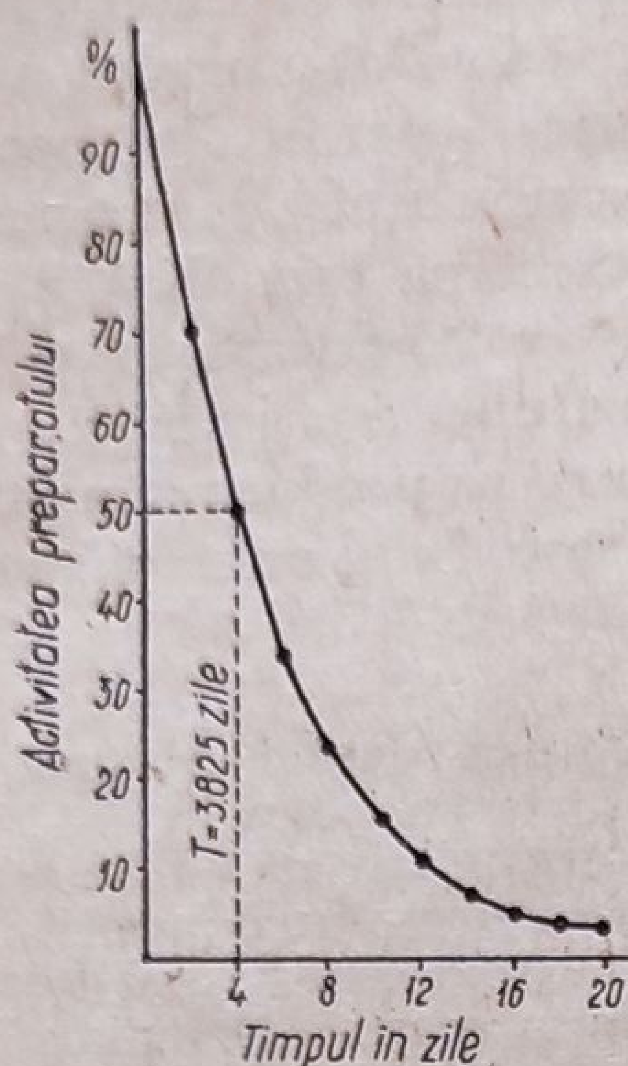


Fig. 458.—Curba descreșterii activității radonului.

11. Perioada radioactivă este legată de constanta radioactivă prin relația simplă comună tuturor substanțelor radioactive : $\lambda T = 0,693$ (unde 0,693 este ln de 2). Cunoscând una din valori se poate calcula cealaltă. De exemplu, pentru radiu obținem : $T = 0,693 : 1,39 . 10^{-1} = 5 \cdot 10^{10}$ s = 1590 ani.

Din legea enunțată mai sus decurge o consecință importantă, ce se referă la raporturile cantitative dintre termenii aceleiași serii radioactive. Intr'adevăr, să presupunem că avem o oarecare cantitate (de exemplu 1 g) de radiu pur. Precum se știe prin desintegrarea lui se formează radonul, care la rândul lui suferă o nouă desintegrare. Potrivit legii transformărilor radioactive, viteza desintegrării radiului și a radonului depinde de cantitățile lor inițiale. De aceea în primele momente, atâta vreme cât radonul este în cantitate mică, se va produce radon mai mult (din radiu) decât se va desintegra el însuși. Pe măsură ce cantitatea de radon va crește, desintegrarea acestuia se va accelera și la un moment dat vom ajunge la acea stare de echilibru în care, pentru un același interval de timp, se va desintegra tot atâta radon cât se va produce. De aici se știe că numărul de atomi de radon ce se desintegrează este egal cu numărul de atomi de radiu. De aici se deduce că în *momentul echilibrului* se va produce, pe unitatea de timp, desintegrarea unui număr *egal* de atomi de Ra și Rn.

Probabil că raționamentul analog este perfect valabil pentru orice pereche de membri succesivi ai seriei radioactive date (de exemplu RaA și Rn, Ra și Io, etc.). De aceea, între toate elementele trebue *la un moment dat*, să se stabilească un *echilibru radioactiv*, caracterizat prin aceea că în momentul respectiv, *numărul de atomi desintegrați în unitatea de timp este egal pentru toți termenii seriei* (în afară de termenul extrem).

Știm însă că media vieții elementelor radioactive poate fi foarte diferită. Cu cât timpul de înjumătățire al unuia sau altuia va fi mai lung, vor trebui probabil să existe un număr mai mare din atomii elementului respectiv, pentru numărul de atomi ce se desintegrează în unitatea de timp. De aceea, se vor

afla în echilibru cantități diferite din termenii aceleiași serii, cantități cu atât mai mari cu cât perioadele radioactive respective vor fi mai mari. Insemnând numărul atomilor ce se află în echilibru prin H_1, H_2, etc., vom avea :

$$\frac{H_1}{T_1} = \frac{H_2}{T_2} = \frac{H_3}{T_3} = \dots$$

12. Această dependență poate fi dedusă din cele arătate mai sus. Deoarece $P = \lambda H$, care, în cazul echilibrului radioactiv, este același pentru toți termenii seriei date, avem : $\lambda_1 H_1 = \lambda_2 H_2 = \lambda_3 H_3 = \dots$ Pe de altă parte $\lambda\ T = 0{,}693$. Combinând ambele expresii ajungem la corelația dintre numărul inițial de atomi ai elementului radioactiv și perioada sa radioactivă.

Corelația mai sus arătată ne permite să facem unele calcule foarte importante. Dacă, de exemplu, este necesar să determinăm timpul de înjumătățire al uraniului și luăm radiul drept al 2-lea termen al seriei, avem :

$$\frac{H_U}{T_U} = \frac{H_{Ra}}{T_{Ra}}, \text{ de unde } T_U = \frac{H_U}{H_{Ra}} . T_{Ra}$$

Analizele chimice ale minereurilor de uraniu ne arată că, raportate la numărul de atomi de uraniu, ele conțin totdeauna (față de echilibrul radioactiv) un număr de atomi de radiu de $2{,}90 \cdot 10^6$ ori mai mic. De aici deducția : $T_U = 2{,}9 \cdot 10^6 \cdot T_{Ra} = 2{,}9 \cdot 10^6 \cdot 1590 = 4{,}6 \cdot 10^9$ ani. Astfel acest număr care evident nu poate fi stabilit pe baza observațiilor directe, poate fi ușor determinat în urma unei analize chimice și a unui calcul simplu.

13. Este dela sine înțeles că atunci când cunoaștem perioadele radioactive ale unui termen oarecare al seriei radioactive, vom putea calcula în același mod și cantitățile respective aflate în echilibru. De exemplu, plecând dela timpul de înjumătățire al radiului și radonului (3,825 zile = 0,0105 ani), aflăm că numărul atomilor celui de al doilea element trebue să reprezinte doar $0{,}0105 : 1590 = 6{,}6 \cdot 10^{-6}$ din numărul atomilor primului element. Cunoscând greutățile atomice Ra (226) și Rn (222) putem trece ușor și la raportul greutăților. Ajungem la concluzia că, în starea de echilibru, la un gram Ra trebue să se găsească $6{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot 222 : 226 = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$ g Rn, adică o cantitate ce nu poate fi cântărită direct nici cu cea mai sensibilă balanță chimică.

14. Legile legate de echilibrul radioactiv stau la baza unor calcule foarte importante pentru *geologie*, calcule care se referă la timpul de formare a diferitelor minereuri, precum și la solidificarea însăși a scoarței terestre. Intr'o formă oarecum simplificată, un asemenea calcul poate fi efectuat, de exemplu, în felul următor : pornind dela perioada radioactivă a uraniului, găsim că constanta sa radioactivă (raportată la an ca unitate de timp) $\lambda = 0{,}693 : 4{,}6{,}16^9 = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$. De aici rezultă că dintr'un gram de uraniu se pot produce anual $1{,}5 \cdot 10^{-10} \cdot 206 : 238 = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ grame plumb, care este produsul final al desintegrării lui. Să presupunem acum că avem un minereu oarecare de uraniu și că în urma analizei chimice îi cunoaștem numărul gramelor de plumb (greutate atomică 206) ce revin la fiecare gram de uraniu. Impărțind acest număr cu $1{,}3 \cdot 10^{-10}$, găsim pentru minereul dat timpul scurs dela începutul desintegrării uraniului, aflat în minereu, adică timpul de formare a acelui minereu.

Determinările efectuate pe baza fenomenelor radioactive, pentru a se stabili vârsta diferitelor minereuri, au dat cifre ce ajung până la 4 000 000 000 ani (Gerling, 1942). Dacă admitem că minereurile cele mai vechi pe care le cunoaștem, sunt formațiuni apărute în momentul alcătuirii cojii terestre, vârsta lor va determina vârsta pământului.

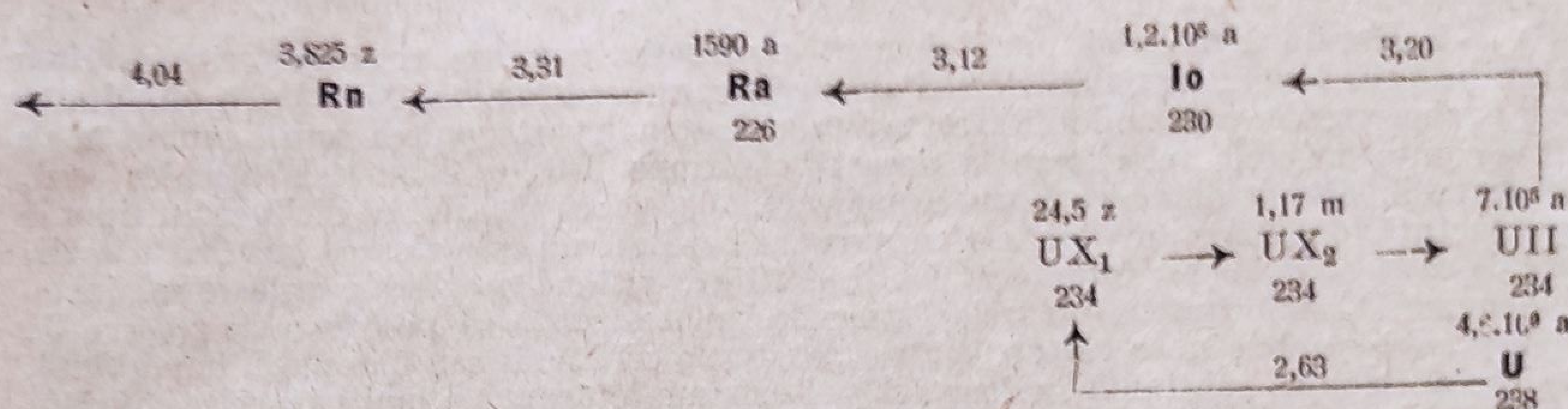
Precum se vede din cele de mai sus, radioactivitatea este caracteristică pentru un număr relativ mic de elemente. Acestea se definesc prin cea mai mare

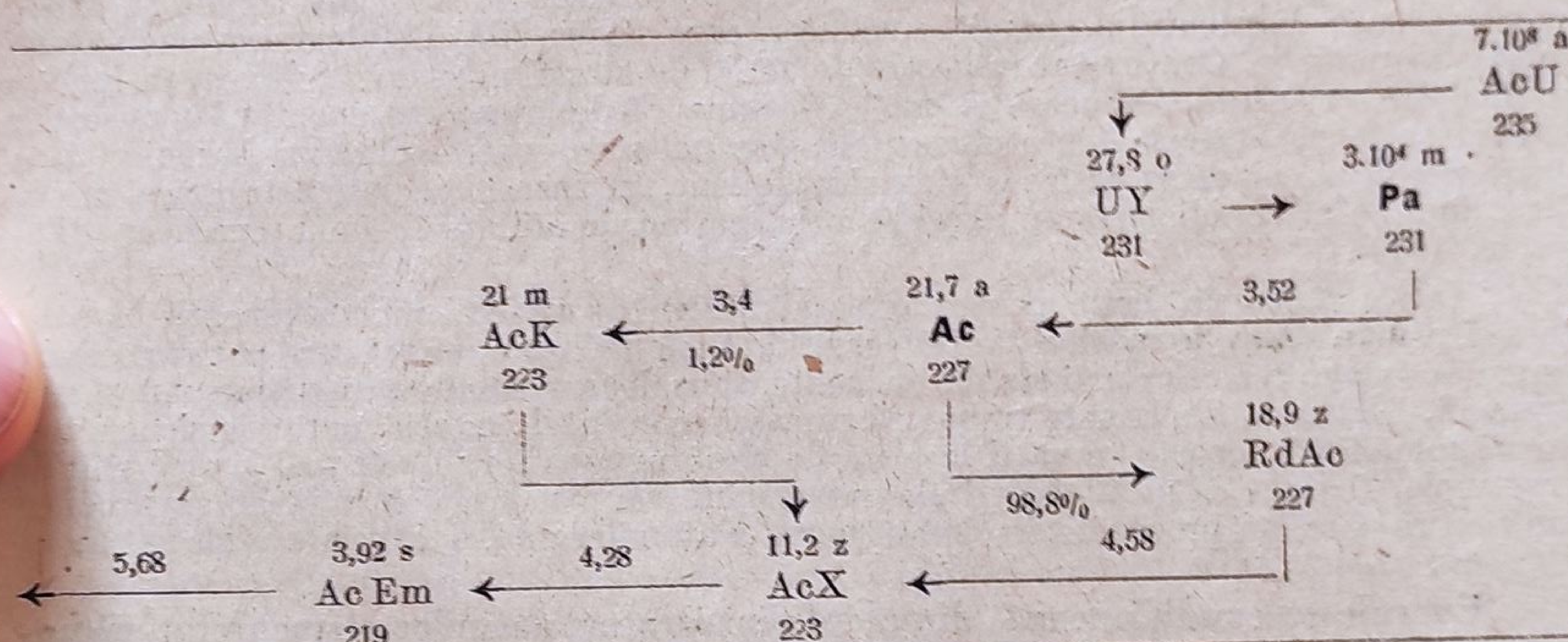
Grupele sistemului periodic	III	IV	V	VI
Sarcina pozitivă a nucleului	81	82	83	84
Seria uraniului		26,8 m RaB 214	← 4 63	3,05 m RaA 218
		→	19,7 m RaC 214	→ 99,96% 10^-4 s RaC′ 214
	1,32 m RaC″ 210	← 3,87 4,05 0,04%		
	→	22 3 a RaD 210	← 6,85	
		→	5 z RaE 210 →	137,6 z Po 21
		stabil **Pb** 206	← 3,84	
Seria actiniului	→	stabil AcD 207	← 6,39	
	4,76 m AcC″ 207	← 4,99 5,41 99,84%	2,16 m AcC 211	→ 0,16% ~0,005 s AcC′ 211
		36,0 m AcB 211	→	
		↑	← 6,47	0,0915 s AcA 215
Seria toriului	→	stabil **Pb** 208	← 8,49	
	3,20 m ThC″ 208	← 4,69 3%		
		→	60,8 m ThC 212	→ 65% 3.10^-7 s ThC′ 212
		10,6 o ThB 212	← 5,58	0,14 s ThA 216

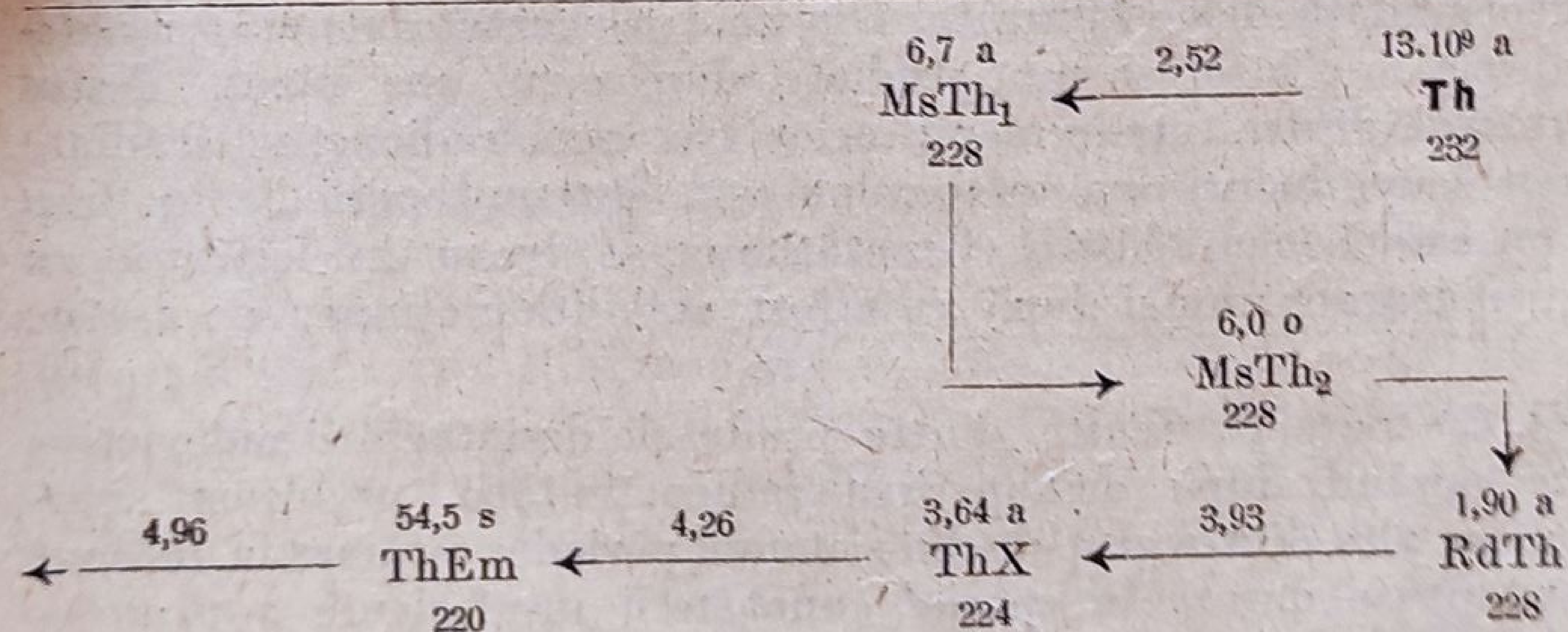
Lungimea de undă în cm ← emananții α | emanații β →

DIOACTIVE

VII	0	I	II	III	IV	V	VI
85	86	87	88	89	90	91	92







PERIOADE DE DESAGREGARE : a = ani, z = zile, o = ore, m = minute, s = secunde

sarcină pozitivă a nucleelor. Se pune deci întrebarea dacă elementele mai ușoare, fie chiar în cazuri izolate, nu au aceleași proprietăți. Cu toate studiile minuțioase efectuate asupra lor din acest punct de vedere, existența unei radioactivități foarte slabe a fost descoperită deocamdată numai la samariu, casiopeiu, rubidiu și potasiu. Primul din aceste elemente emite numai raze α (trecând în Nd), celelalte trei, raze β (trecând respectiv în Hf, Sr și Ca). Perioadele de înjumătățire ale tuturor celor patru elemente sunt foarte mari.

15. Durata existenței unui element radioactiv oarecare se caracterizează doar *în medie* prin lungimea semiperioadei de desintegrare respective. Neavând posibilitatea de a evalua șansele pentru desintegrarea fiecărui atom în parte, putem totuși enunța unele considerente generale referitoare la această chestiune. Deoarece nucleele atomice sunt, indiscutabil, sisteme dinamice foarte complicate, apare deci probabil că nici pentru tipurile de structură identică starea lor într'un moment oarecare nu este riguros identică. De aici rezultă că și energiile lor interioare pot fi diferite; existând o oarecare valoare minimală pentru marea majoritate a nucleelor, cazurile izolate trebue să posede mari rezerve de energie, adică trebue să se găsească într'o „excitație"mai mult sau mai puțin importantă. De aceea, în orice substanță radioactivă pot exista întotdeauna atomi cu nuclee suficient de excitate pentru realizarea desintegrării lor spontane. Numărul respectiv al unor astfel de atomi ne va determina viteza de desintegrare și în consecință și media vieții elementului radioactiv respectiv.

Dacă acest fapt este exact rezultă că la toate celelalte elemente trebue să existe de asemenea o distribuire a energiei nucleelor, care să permită desintegrarea unor atomi izolați dintre ai lui. Conținutul respectiv de astfel de atomi va fi foarte diferit, în funcție de tipul lor structural. De aceea se poate imagina că desintegrarea spontană a nucleelor se produce în realitate la toate elementele, dar noi nu o putem observa la majoritatea dintre ele, deoarece ea se desfășoară extrem de lent. In baza unor date astrofizice, media vieții unui atom neradioactiv se exprimă prin mărimi de ordinul 10^{17} ani (Fesencov și Paruschi, 1943).

Totuși procesele, lente pentru punctul nostru de vedere, nu înseamnează că sunt lente și pentru scara de mărimi a universului. Acele trilioane de ani care pot fi necesare pentru desintegrarea celor mai stabile elemente, sunt doar momente pentru cursul nesfârșit al vremii. De aceea, finalmente trebue să sosească momentul „morții" naturale pentru toți atomii complicați, moarte ce va fi însoțită de desintegrarea lor în cele mai simple unități structurale. Desigur că în alte părți ale universului (cel mai probabil în stele) se produce după cât se pare, un proces invers de „naștere" a atomilor grei, adică sinteza lor naturală.

Cauzele ce condiționează direct desintegrarea atomilor elementelor radioactive nu sunt deocamdată deloc lămurite. Din contra, caracterul acestei desintegrări și produsele ce o însoțesc sunt studiate, după cum am văzut, destul de bine. Se constată că dintre toți termenii celor trei serii radioactive studiate mai sus, numai opt ocupă locuri bine determinate în sistemul periodic în timp ce pentru altele nu există locuri libere. Greutățile ce se iveau în legătură cu acest fapt au fost înlăturate numai după ce a fost stabilită noțiunea de *isotop*.

§ 2. **Isotopii.** Cu toate că multe dintre produsele desintegrării radioactive au fost cunoscute curând după descoperirea radioactivității, problema apartenenței lor la una sau alta dintre grupele din sistemul periodic a rămas la început nelămurită. Acest fapt se datora în special cunoașterii insuficiente a proprietăților chimice ale membrilor intermediari din seriile radioactive.

Numai în jurul anului 1910 s'a stabilit cu precizie identitatea proprietăților chimice ale toriului, ionului (Io) și radiotoriului (RdTh) pe de o parte, iar pe de altă parte ale radiului și mezotoriului (MsTh). Aproximativ în același

timp s'a stabilit că produsele finale ale desintegrării celor trei serii, din punct de vedere al proprietăților lor chimice, sunt identice unele cu altele și toate cu plumbul obișnuit. După studiul legii transmutațiilor pentru transformările α (Soddy, 1911) și extinderea acestora asupra cazurilor transformărilor β (Fajans, 1913) această lege a fost verificată și confirmată experimental prin determinarea greutății atomice a plumbului de diferite proveniențe. S'a dovedit că plumbul din cele mai curate minereuri de uraniu (fără conținut de Th) are greutatea atomică 206,05, iar cel din toritul norvegian cel mai pur (aproape lipsit de urme de V) greutatea atomică de 207,9, așa cum era de așteptat conform legii transmutațiilor ($U^{238} - 8\,He^4 = Pb^{206}$ și $Th^{232} - 6\,He^4 = Pb^{208}$. Plumbul obișnuit, cu greutatea atomică 207,2, s'a demonstrat a fi un amestec a cel puțin două feluri de plumb diferit, cu greutăți atomice diferite, însă cu proprietăți chimice identice.

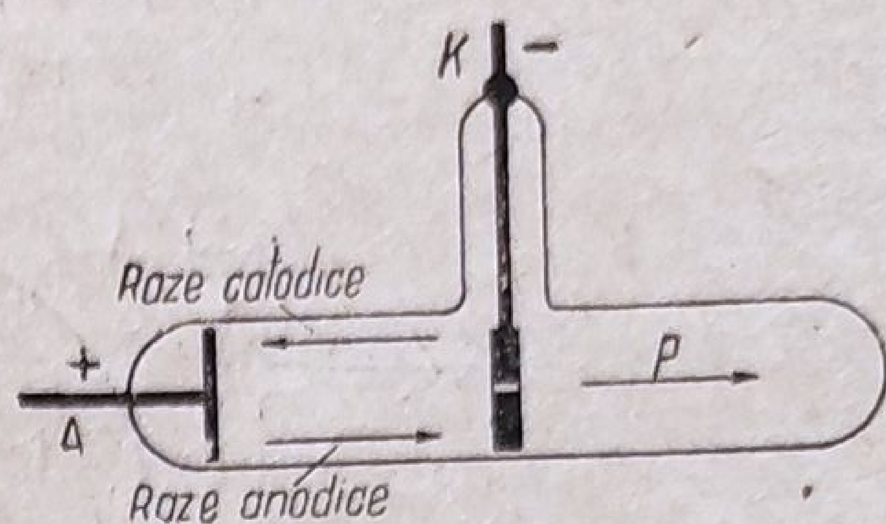


Fig. 459. — Schema tubului de descărcare Goldstein.

Deoarece lucrările lui Moseley (1912) au dat legii periodicității o bază nouă — sarcina pozitivă a nucleului — diferențele dintre greutățile atomice ale diferitelor produse de desintegrare ale U și Th nu mai puteau constitui piedeci pentru plasarea lor în *același* compartiment al sistemului periodic. Plumburile din uraniu și din toriu, *având aceeași sarcină pozitivă a nucleului, însă greutăți atomice diferite*, au devenit *isotopi* („ocupând același loc"). Acest termen ca și notarea diferiților isotopi prin înscrierea în dreapta lor, sus, a greutății lor atomice (de exemplu Pb^{206} și Pb^{208}) au fost propuse de Soddy.

Prin stabilirea noțiunii de isotop a dispărut dificultatea de a se ordona și produsele descompunerii radioactive în sistemul periodic. Intr'adevăr, toți termenii seriilor (pleiada) având o sarcină nucleară pozitivă, de exemplu 90 (Io, UX_1, UY, RdAc, RdTh) urmau să fie situați în același loc cu Th, indiferent de greutatea lor atomică, iar toți termenii cu sarcina nucleului pozitivă 88 (AcX, $MsTh_1$, ThX) urmau să fie considerați ca isotopii Ra, etc. O astfel de plasare a devenit unanim recunoscută în jurul anului 1915, însă existența isotopilor în sine era privită în acel timp nu ca o regulă generală, ci mai curând ca o excepție neînțeleasă, caracteristică numai pentru elementele radioactive.

Acest punct de vedere era cauzat de ideea, înrădăcinată încă de pe timpul lui Dalton, că toți atomii aceluiași element sunt *absolut* identici. Ideea opusă, care spunea că este posibil ca parțial atomii să nu fie identici, a fost expusă de unii savanți încă mai demult (Butlerov, în 1822, Crookes în 1886, etc.), acesta din urmă formulând-o foarte clar: „Când afirmăm, de exemplu, că greutatea atomică a calciului este 40, în realitate noi exprimăm faptul că majoritatea atomilor de calciu au greutatea atomică egală cu 40, însă că există un oarecare număr de atomi cu greutățile atomice 39 și 41, un număr și mai mic cu greutățile 38 și 42, etc. Această idee poate fi îndrăzneață, însă eu nu cred că chimia nu ar fi în stare să studieze veracitatea ei". In realitate ideea părea contemporanilor lui Crookes ca îndrăzneață și nefondată. De abia în anul 1919 ea a fost confirmată experimental prin cercetările lui Aston, căruia în fapt îi și revine cinstea de a fi descoperit isotopia elementelor neradioactive.

In 1886 Goldstein, care în acel timp studia razele catodice (III § 2) a descoperit că paralel cu ele se produce o radiație, care merge dela anod la catod. Intrebuințând un catod cu orificiu (K, fig. 459) Goldstein a reușit să scoată un mănunchiu de astfel de raze în spațiul de dincolo de catod și să studieze natura lor. S'a dovedit că ele reprezintă un curent de ioni cu sarcini pozitive,

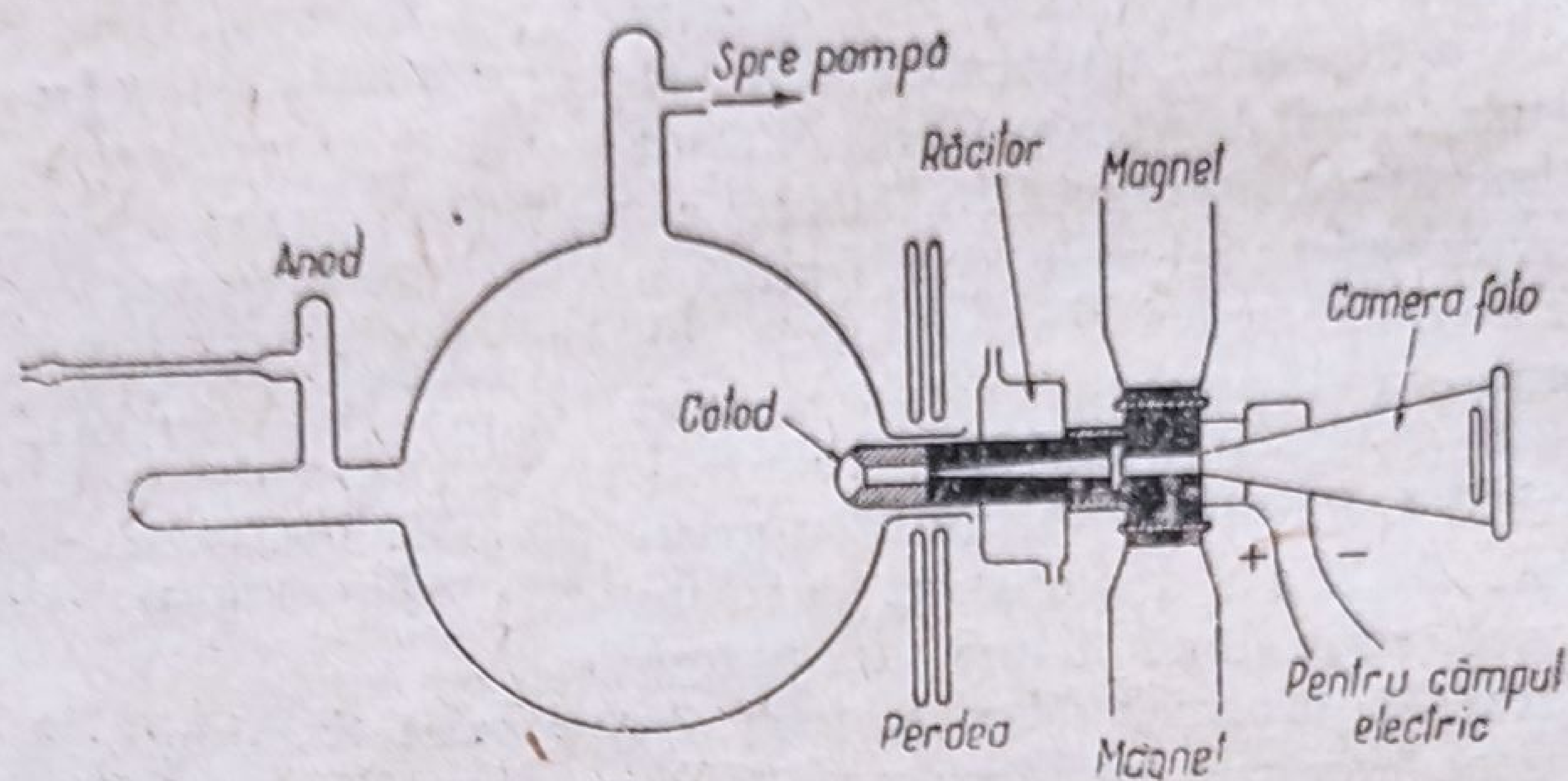


Fig. 460. — Schema aparatului Thomson pentru studiul razelor pozitive.

care se formează din atomii sau moleculele gazului din tub sub acțiunea razelor catodice. Din această cauză razele anodice au fost numite raze *pozitive* (canal sau transcatodice). Ca și razele catodice, ele impresionează placa fotografică, fapt care, de obicei, este folosit pentru studiul lor.

Razele pozitive, ce se obțin în diferite condiții, se deosebesc unele de altele prin viteza particulelor, sarcina lor electrică și masă. *Viteza* depinde în special de distanța de la catod, la care s'a produs ionizarea, care poate fi foarte diferită pentru particulele izolate. *Sarcina* se determină prin numărul de electroni ce se smulg în timpul ionizării. Deoarece primul electron se desface de particula neutră mai ușor de cât al doilea electron etc., vom avea în general mai mulți ioni cu o singură sarcină pozitivă decât cu două, etc. Practic, *masa* unui astfel de ion pozitiv este egală cu masa atomului sau moleculei gazului (sau vaporilor) ce se găsește în tub.

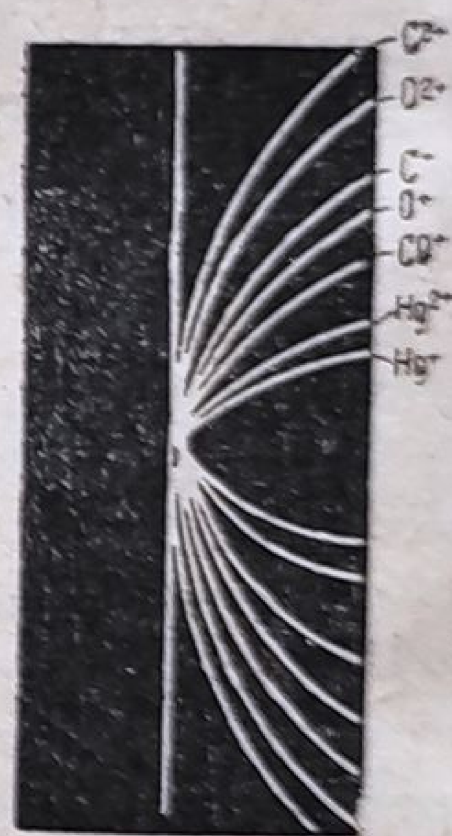


Fig. 461. — Parabolele lui Thomson.

Sub influența unui câmp electric cât și magnetic, ionii ce alcătuesc razele pozitive deviază de la traiectoria lineară. Această deviere, pentru câmpuri constante, este invers proporțională cu viteza ionului și direct proporțională cu raportul caracteristic pentru el, dintre *sarcină* și *masă*. Dacă cele două câmpuri vor fi așezate într'un anumit fel (perpendicular pe direcția razei), totalitatea ionilor ce au viteze diferite, însă sunt caracterizați prin același raport dintre sarcină și masă (e/m), vor da pe placa fotografică ramura unei parabole. Punând câmpurile invers poate fi fotografiată și cealaltă ramură a aceleiași parabole. Schema aparatului Thomson pentru studiul razelor pozitive este dată în fig. 460, iar fotografiile obținute prin această metodă au aspectul din fig. 461.

Pornind dela ideea curbelor fotografiate și cunoscând tensiunile celor două câmpuri, putem calcula raportul dintre sarcină și masă pentru fiecare tip de ion format în tubul cu gaz rarefiat. Din aceste date se poate afla cu ușurință masa *fiecărui ion* în parte, fapt imposibil în cazul procedeelor chimice de cercetare obișnuite, care dau numai valori aproximative medii.

Deoarece tubul poate fi umplut cu gaze și vapori de compoziție cât de complicată (în procesul de cercetare acestea se descompun parțial în ioni simpli), limitele de aplicare ale analizei prin raze pozitive, sunt foarte largi. Cum însă exactitatea metodei prin parabole este redusă, ea nu și-a găsit o largă întrebuințare.

Folosind metoda studiată de el, Thomson a descoperit încă din 1913 că neonul obișnuit (greutate atomică 20,2) dă parabole ce corespund maselor de 20 și 22. Acest studiu a fost primul care a dat indicații, pe bază experimentală, asupra existenței isotopiei elementelor neradioactive. Cu toate acestea, rămânând unică în decursul anilor următori, această metodă nu a atras o atenție deosebită.

Studierea mai departe a problemei isotopilor a devenit posibilă numai după ce Aston a adus, în 1919, serioase perfecționări metodei Thomson. Modificând corespunzător dispoziția câmpului electric și magnetic, Aston a reușit să obțină ca toți ionii cu același raport e/m, *independent de viteza lor*, să atingă placa fotografică în același punct. Grație înlocuirii ramurii parabolei printr'o pată mică s'a produs o foarte mare sensibilizare a metodei respective. Cu mijlocul acesta eroarea determinării maselor particulelor izolate, ce se efectuează cu un dispozitiv construit de Aston (*spectograful de masă*), a atins 0,1%.

1. Construcția spectografului de masă în totalitatea lui este foarte complicată și în fig. 462 este reprezentată numai schema sa de lucru. Razele pozitive ce ies prin orificiul catodului trec inițial prin fantele A și A_1, ce lasă să treacă numai un mănunchiu foarte subțire. Deoarece mănunchiul de raze conține particule cu viteze diferite, câmpul electric E îl transformă într'o bandă subțire, din care o anumită parte, selecționată prin diafragma D, ajunge în câmpul magnetic M, care îi schimbă direcția și îi concentrează particulele într'un singur punct de pe suprafața plăcii fotografice plasată convenabil.

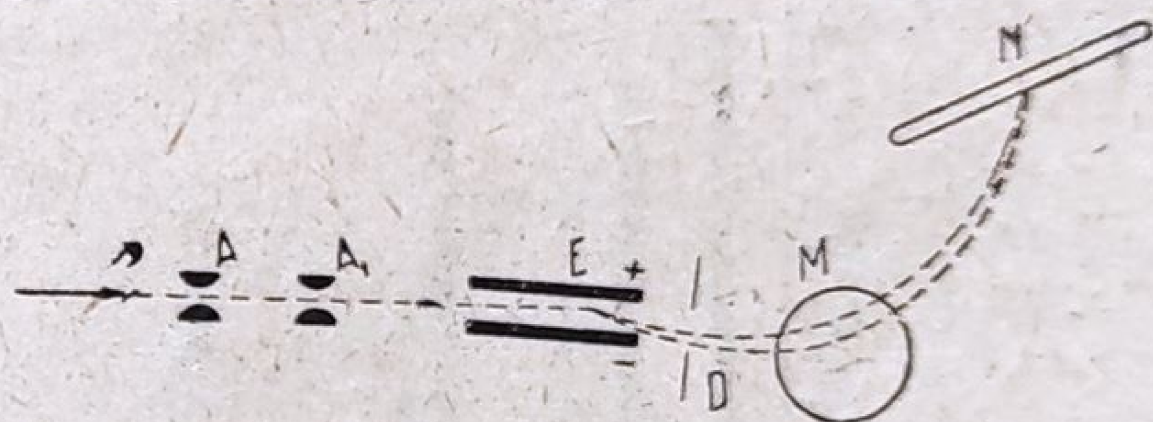


Fig. 462. — Schema de lucru a spectografului de masă.

Importanța principială a rezultatelor studiilor lui Aston o constitue, în primul rând, stabilirea faptului, că luând oxigenul drept bază (O = 16,000) greutățile relative ale *atomilor elementelor* (în limitele exactității măsurătorilor) se exprimă prin *numere întregi*. In felul acesta, greutățile atomice erau practic exprimate prin cifre fracționare numai datorită existenței *amestecurilor* de isotopi. Singura excepție dela regula generală o prezintă numai hidrogenul, pentru care, conform metodelor obișnuite, îi fusese evaluată greutatea atomică la 1,008.

Ca exemplu de „ spectre de masă " sunt date în fig. 463 spectrele argonului și kriptonului, obținute de Aston. După cum se vede din figură, argonul

obişnuit s'a dovedit a fi un amestec a doi isotopi cu greutăţile atomice 40 şi 36. Cunoscând greutatea lui atomică (39,94) determinată pentru orientare pe cale chimică, se poate calcula că el conţine 98,5% atomi Ar^{40} şi numai 1,5% Ar^{36}. Acestui prim isotop predominant al argonului îi corespunde pata mai închisă de pe fotografie.

Cazul kriptonului este mult mai complicat, deoarece acest gaz este compus din 6 isotopi, iar procentele respective ale acestora în amestec pot fi evaluate prin compararea întunecimii petelor respective. Astfel din fig. 463 se vede că isotopii Kr, aranjaţi într'o ordine descrescândă a procentelor lor, trebue să se succeadă, din punct de vedere al maselor, astfel: 84, 86, 82, 83, 80, 78. Printr'un studiu amănunţit al unor astfel de fotografii s'a demonstrat a fi posibil să se calculeze compoziţia isotopică a elementelor. O parte din rezultatele obţinute pe această cale sunt date în tabela din fig. 464.

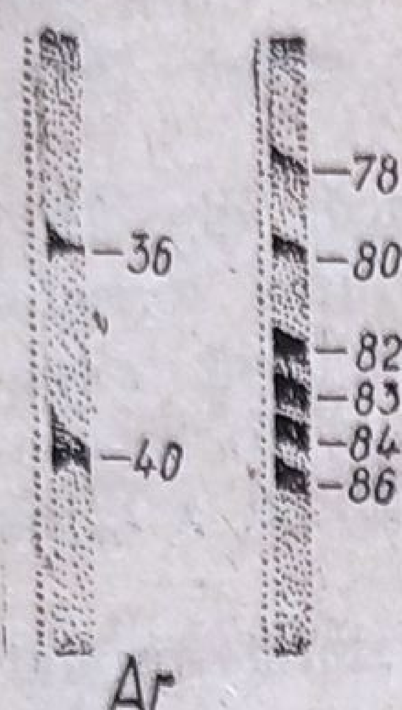


Fig. 463. — Spectrele maselor argonului şi kriptonului.

Lucrările lui Aston şi ale altor savanţi au demonstrat că elementele studiate, în majoritatea cazurilor, sunt „amestecate", adică sunt constituite dintr'un amestec de câţiva isotopi. Numărul cel mai mare de isotopi ce a fost găsit pentru diferite elemente este de 10, cifră corespunzătoare pentru staniu (greutatea atomică practică 118,70), unde locurile extreme le ocupă isotopii cu masele 124 şi 112. Din cele de mai sus rezultă că staniul obişnuit conţine atomi ce diferă între ei, din punct de vedere al greutăţii atomice, cu 12 unităţi sau aproximativ 10%. Dintre celelalte elemente „amestecate" este interesant de menţionat

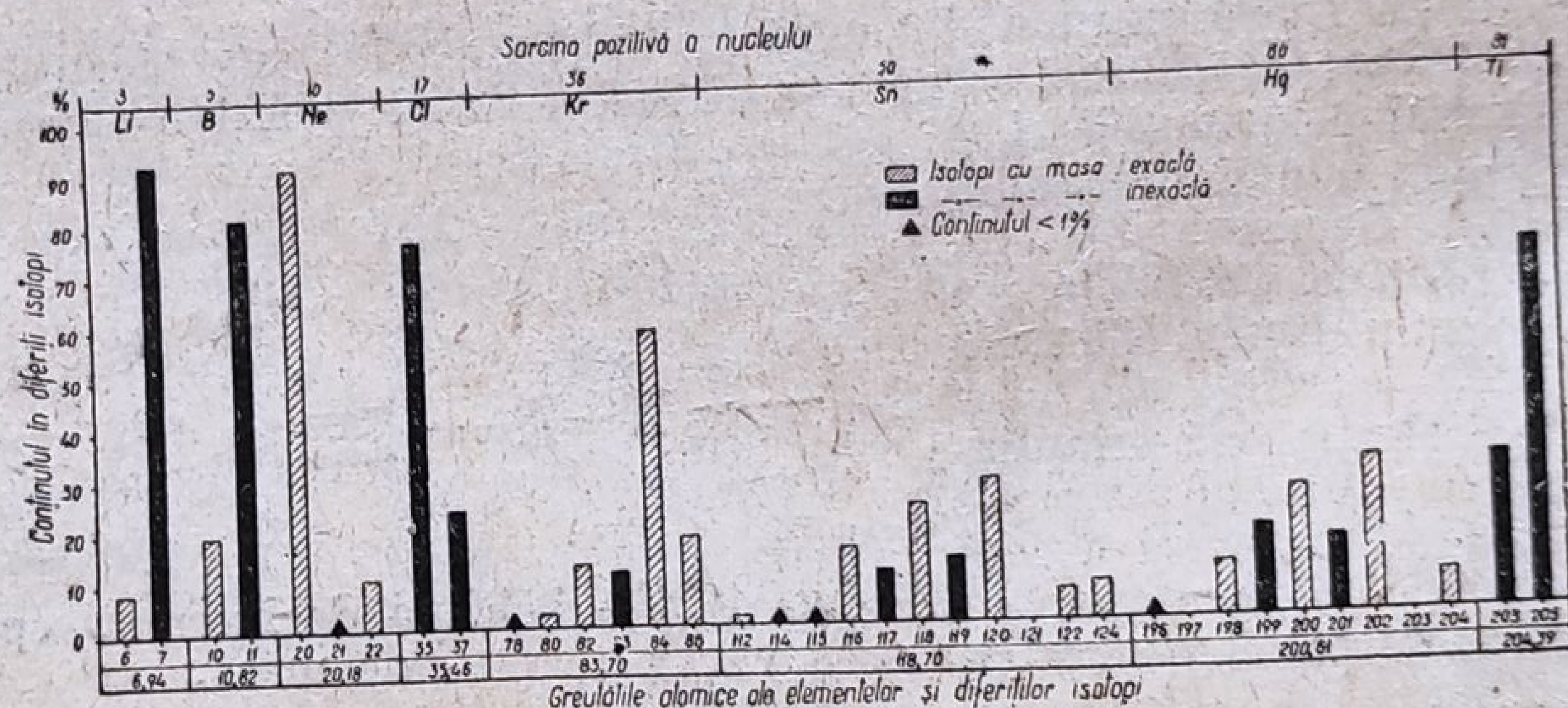


Fig. 464. — Compoziţia unor elemente din punct de vedere al isotopilor.

neonul, pentru care, în afară de isotopii Ne^{20} şi Ne^{22}, descoperiţi de Thomson, s'a mai descoperit şi isotopul Ne^{21}.

Pe măsura îmbunătăţirii procedeelor tehnice de cercetare, se descoperă noi isotopi pentru o serie de elemente „amestecate". Spre exemplu, la Ar s'a descoperit al treilea isotop Ar^{38}, care face parte din amestec în proporţie de numai 0,06%. In acelaşi timp descreşte numărul de elemente „pure" (alcătuite din atomi de aceeaşi masă). Interesul cel mai mare ce-l prezintă descoperirile care fac parte din acest domeniu, sunt cele ce au dus la confirmarea existenţei isotopului uraniului cu greutatea atomică 235 (Dempster 1935), care cu mult mai înainte era

privit ca elementul probabil inițial al seriei radioactive a actiniului. Uraniul obișnuit, în raport cu U^{238}, conține cam 0,7% din acest isotop (așa zisul *actinouraniu*, AcU), a cărui perioadă radioactivă este de 700 milioane de ani.

Prezența isotopilor a fost descoperită în special la oxigen, azot, carbon și hidrogen, iar rapoartele între cantitățile procentuale ale diferiților isotopi sunt date în tabela de mai jos:

$O^{16} : O^{18} : O^{17}$	$N^{14} : N^{15}$	$C^{12} : C^{13}$	$H^{1} : H^{2}$
2500 : 5 : 1	260 : 1	90 : 1	5000 :1

Isotopul greu al hidrogenului (H^2) a căpătat o denumire specială—*deuteriu* (simbolul chimic D), iar pentru isotopul ușor (H^1) s'a propus denumirea de *protiu*, denumire ce se obișnuește relativ rar.

2. Prin descoperirea isotopilor oxigenului s'a ivit problema aplicării acestui element ca bază pentru greutăți atomice. Intr'adevăr, dacă pornim dela O^{16}, greutatea atomică a oxigenului obișnuit (cu urme de O^{18} și O^{17}) nu va mai rămâne exact 16. Deoarece diferența este foarte mică pentru calculele *chimice* obișnuite, deocamdată se ia tot vechea bază O amestec=16,0000). Pentru calculele *fizicii* atomice se pleacă dela O^{16}. Raportul între greutatea atomică calculată după vechea bază (A_x) și noua bază (A_f), îl stabilește relația:

$$A_f = A_x \cdot 1{,}00027.$$

Comparând materialul existent referitor la isotopie, iese în evidență în mod limpede diferența dintre elementele cu număr impar de sarcini pozitive și elementele cu număr par de sarcini pozitive. Nu se știe deocamdată ce condiționează această diferență, însă însăși diferența acestor diferențe ne obligă să privim separat elementele „impare" și „pare".

Multe dintre elementele „impare", (F, Na, Al, P, etc.) mai contează deocamdată ca elemente „pure", iar celelalte în marea lor majoritate sunt alcătuite numai din *doi* isotopi. Ultimele de regulă au greutatea atomică *impară* (excepție fac H^2 Li^6 B^{10} și N^{14}).

Toate elementele „pare" sunt „amestecate" (excluzând Be). De regulă, fiecare dintre ele are mai mult de doi isotopi (în medie cinci). Pentru ultimele predomină de obicei net isotopii cu greutăți atomice pare. O bună ilustrare a celor de mai sus o poate constitui fig. 464 și tabela de mai jos:

Răspândirea comparativă a elementelor

Clasa	Sarcina nucleară	Greutatea atomică	Conținutul în scoarța terestră (atomică)
1	impar	par	87,4
2	par	impar	10,8
3	impar	impar	1,8
4	par	par	< 0,05

Ca urmare a uniformității sarcinii pozitive a nucleului și a structurii orbitelor electronice, proprietățile *chimice* ale isotopilor sunt practic identice. De aceea, în general, separarea lor din amestec este posibilă numai pe temeiul pro-

prietăţilor *fizice*, care depind într'o măsură oarecare de masa atomului. Astfel cea mai bună separare a atomilor se obţine în spectograful de masă obişnuit, unde totuşi nu se poate separa decât o cantitate infimă de substanţă de ordinul zecimilor de milionimi de gram pe oră).

3. O metodă principial aplicabilă tuturor isotopilor este aceea bazată pe *centrifugarea* lor, deoarece aici pe fiecare particulă izolată acţionează forţe puţin diferite datorite diferenţelor maselor lor. Deşi există aparate centrifugale superapide, această metodă nu şi-a găsit încă o largă aplicare practică.

4. Dintre celelalte căi posibile pentru separarea isotopilor, s'a dovedit utilă metoda bazată pe diferenţa vitezei lor de *difuziune*. Intru cât această viteză (celelalte condiţii fiind identice) este cu atât mai mare, cu cât este mai mică masa particulei, atomii mai uşori ai unui element gazos străbat membranele cu pori mici ceva mai repede decât elementele mai grele. Ca atare spaţiul *din faţa* membranei se îmbogăţeşte temporar cu isotopul greu, iar spaţiul de *dincolo* de membrană cu isotopul uşor. Repetând acest proces de difuziune se obţine o separare integrală a isotopilor ce alcătuesc amestecul iniţial de gaz. De exemplu, din neonul obişnuit (greutate atomică 20,2) s'au obţinut prin procedeul de mai sus fracţiuni Ne^{20} şi Ne^{22}, fără amestecul altor isotopi. Metoda descrisă este principial aplicabilă nu numai la elementele gazoase, ci şi la toate celelalte elemente sub formă de compuşi volatili.

5. Pentru separarea isotopilor se întrevăd perspective şi mai mari şi anume în fenomenele de *termodifuziune*. Acestea constau în faptul că având o diferenţă de temperaturi, în volumul ocupat de amestecul de gaze (sau lichide) un tip de molecule tinde să se concentreze în zona rece, iar altul în zona caldă. Deoarece difuziunea simplă are o acţiune negativă asupra unor astfel de schimbări, acestea de obicei sunt foarte mici. Totuşi folosind o aparatură special construită, eficacitatea separării poate fi câteodată mult mărită. Pe această cale a fost realizată, pentru prima dată, practic, separarea completă a isotopilor clorului.

6. In cazuri izolate metodele *chimice* s'au dovedit de asemenea indicate pentru separarea isotopilor. De exemplu, azotul obişnuit conţine 99,6% N^{14} şi doar 0,4% N^{15}. Cercetarea cantităţii de N^{15}, ce se găseşte printre ionii liberi NH_3 şi ionii NH^+_4 (în NH_4NO_3 disolvat) conform reacţiei de mai jos:



$$^{15}NH_3 + {}^{14}NH^+_4 \rightleftarrows {}^{14}NH_3 + {}^{15}NH^+_4$$

a demonstrat că echilibrul e deplasat într'o oarecare măsură, spre dreapta. Repetând reacţia de mai multe ori, s'a ajuns la o concentraţie de N^{15} în NH_4NO_3 până la 73% din cantitatea totală de azotat de amoniu.

Cele expuse mai sus, în ceea ce priveşte proprietăţile isotopilor, reprezintă cazul general aplicabil marii majorităţi a elementelor. O excepţie foarte importantă o prezintă isotopii H^1 şi H^2 la care diferenţa dintre nuclee este atât de mare, încât produce deosebiri efective în ceea ce priveşte proprietăţile lor fizice şi chimice.

După cum arată experienţa, în timpul electrolizei moleculele de apă ce se descompun sunt în special moleculele $H^1_2O(M=18)$, în timp ce moleculele de apă $H^2_2O(M=20)$, ce se găsesc în amestec, se concentrează în lichid. Printr'o electroliză de lungă durată a lichidului şi printr'o distilare a restului, „*apa grea*" se poate obţine practic în stare pură.

Prin proprietăţile sale apa grea se deosebeşte mult de apa obişnuită. Ea are următoarele constante fizice: îngheaţă la $+3,8^0$ fierbe la $101,4^0$ şi la 25^0 are o greutate specifică de 1,1056. In apa grea, diferitele săruri se disolvă mult mai greu decât în apa obişnuită H_2O. Apa grea nu întreţine viaţa plantelor şi a animalelor.

Datorită diferenţei sensibile dintre proprietăţile chimice ale H^1 şi H^2, raportul dintre conţinutul acestor doi isotopi, în diferite ape naturale, de com-

poziție și proveniență diferită, nu este egal. Pornind dela apa grea putem obține ușor și alți compuși ai deuteriului. Mai jos sunt trecute sub formă de tabelă constantele lor, alături de constantele compușilor analogi ai hidrogenului.

Substanța	H_2	D_2	NH_3	ND_3	C_6H_6	C_6D_6
Temperatura de topire (°C) . .	— 259,2	— 254,6	— 78	— 74	5,5	6,6
Temperatura de fierbere (°C) .	— 252,8	— 249,7	— 33,4	— 30,9	80,1	79,4

După cum se vede în tabela comparativă de mai sus, diferențele dintre aceste constante sunt net vizibile, dar în acelaș timp foarte mici.

7. *Deuteriul* (D_2) pur se deosebește de hidrogenul obișnuit (H_2) nu numai prin temperaturile de topire și fierbere, ci și printr'o serie de alte proprietăți. Spre exemplu, disocierea lui termică se produce mult mai greu: volumele disociate la aceleași temperaturi sunt aproximativ de două ori mai mici ca la hidrogenul obișnuit (IV, § 1, 15).

8. Apa grea diferă din punct de vedere al proprietăților ei, ca și în alte privințe, de apa obișnuită. Astfel constanta ei dielectrică este puțin mai mică, de asemenea tensiunea superficială cât și indicele de refracție, în schimb coeficientul de viscozitate este mai mare. Are densitatea maximă la + 11°.

9. Un mare interes îl prezintă reacțiile de *schimb* în prezența apei grele. Cea mai simplă reacție o constitue schimbul dintre ionii apei obișnuite și ai celei grele, ce se produce după schema:



$$H_2O + D_2O \rightleftarrows 2\,HDO.$$

Pentru constanta de echilibru a reacției de mai sus a fost determinată valoarea:

$$\frac{[H_2O]\ [D_2O]}{[HDO]^2} = 0{,}3.$$

Dintre ambii cationi ai moleculei HDO, ionul D^+ este legat mai strâns de oxigen decât ionul H^+ Intr'adevăr, puterea ionică a apei grele este mai mică decât a apei obișnuite: $[D^+]\ [OD^-] = 2 \cdot 10^{-15}$. Aceasta este probabil cauza care produce colectarea deuteriului în timpul electrolizei apei. Insuși procedeul de electroliză consumă aici o mare cantitate de energie: pentru a obține 1 kg D_2O, se cere o energie de 60 000 kWh, adică de trei ori mai mult decât pentru obținerea unei tone de aluminiu în cuptorul electric.

10. In legătură cu cele de mai sus un mare interes îl prezintă producerea D_2O prin schimbul de deuteriu dintre hidrogenul gazos și apă (în prezența catalizatorilor). După ce se produce echilibrul, concentrația deuteriului în apă este de trei ori mai mare decât în gaz. Repetând procedeul de mai multe ori în instalații speciale, se realizează obținerea apei grele pe scară industrială.

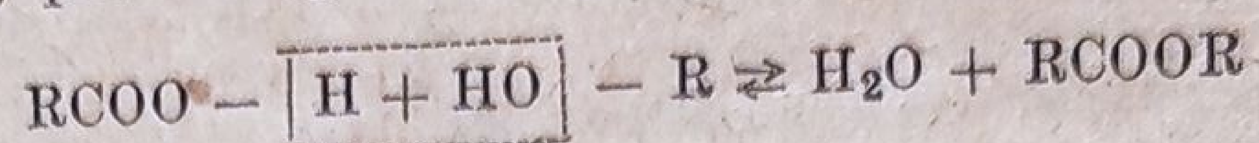
11. Reacțiile apei grele cu acizi și baze se produc prin înlocuirea H din ultimele prin deuteriu, echilibrul stabilindu-se destul de repede. Acelaș fenomen se produce și pentru amoniac și sărurile de amoniu (inclusiv amoniul din compușii lui complecși). Prin aceasta se demonstrează mai ales existența unei disocieri minime la NH_3, ce se produce după tipul acid și echivalența totală a celor patru ioni de hidrogen din NH_4^+. In contact cu substanțe organice deuteriul din apa grea înlocuește de regulă (până la echilibru), numai hidrogenii ce sunt legați direct de atomii de oxigen sau azot, ce intră în alcătuirea moleculei. Din contră, atomii de H legați cu atomii de C nu participă la acest schimb. De exemplu, în H_2COOH deuteriul înlocuește numai hidrogenul grupului carboxilic, în glucoză numai hidrogenii grupurilor hidroxilice, etc.

12. Apa grea a căpătat o mare însemnătate pentru rezolvarea problemelor *biologice*. Astfel, introducând pești aurii într'un vas cu D_2O diluată, s'a stabilit că schimbul total dintre organismul peștelui și mediul înconjurător se produce în decurs de 4 ore. Determinând sistematic conținutul de deuteriu din urina unui om, care a băut, în prealabil, o cantitate mai importantă de D_2O diluată, s'a stabilit că o moleculă de apă rămâne în organismul uman cca 14 zile. Acest rezultat pledează pentru ipoteza că apa băută se amestecă în întregime cu cantitatea totală de apă din organism (ce reprezintă cca 60% din greutatea lui totală). Experiențele efectuate asupra șoarecilor au demonstrat că grăsimile alimentare (ce conțin deuteriu în compoziția lor), nu sunt întrebuințate imediat, ci se depun sub formă de rezerve, uzându-se totodată grăsimi din rezervele existente. In același chip, cu ajutorul

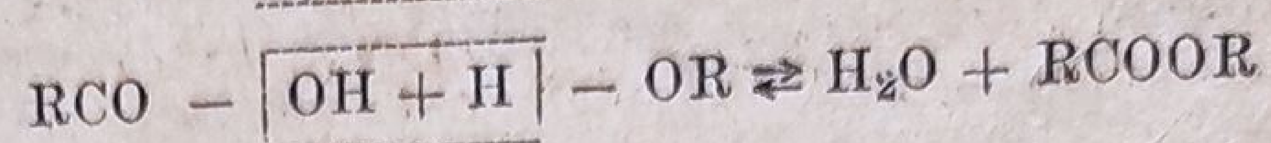
azotului greu N^{15} s'a scos în evidență capacitatea organismului animal de a folosi azotul compușilor amoniacali pentru sinteza moleculelor albuminoide.

13. Pentru lămurirea diferitelor probleme chimice cu privire la apa grea, pot fi folosiți, pe lângă hidrogenul greu și isotopii divizibili ai altor elemente. De exemplu, cu ajutorul HCl^{35} s'a stabilit că schimbul de clor dintre HCl și clorurile altor elemente se produce repede în cazul $AsCl_3$ și PCl_3, mai lent cu $POCl_3$ foarte lent cu $SiCl_4$ și S_2Cl_2 și deloc cu CCl_4.

14. O serie de cercetări foarte importante și deosebit de interesante au fost efectuate cu ajutorul isotopului greu al oxigenului (O^{18}). De exemplu reacțiile de esterificare și saponificare ale esterilor (X, § 2) pot decurge în general după următoarele două scheme:



$$RCOO - \boxed{H + HO} - R \rightleftarrows H_2O + RCOOR$$



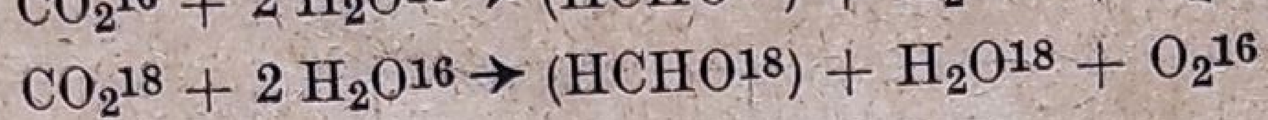
$$RCO - \boxed{OH + H} - OR \rightleftarrows H_2O + RCOOR$$

Dacă prima dintre ele este justă, atunci prin saponificarea esterului oxigenul din apă trebue să intre în alcătuirea alcoolului ce se formează; dacă este justă a doua, o va intra în alcătuirea acidului. Prin efectuarea operației de saponificare cu ajutorul apei, îmbogățită cu molecule de H_2O^{18}, s'a stabilit că se produce ultima reacție, adică schema a doua este cea justă. In reacția dintre anhidrida acetică și alcoolul etilic, acesta are funcție de acid și nu de bază (Brodsky și Dedusenco, 1942).

Studiind analog hidroliza ortofosfatului metilic, s'a observat o puternică influență a mediului, ce se exercită asupra caracterului reacției: în soluții bazice se rupe de preferință legătura $P-O$, iar în soluții acide sau neutre legătura $O-CH_3$. Experiențe identice, efectuate asupra oxiacizilor anorganici, au permis să se stabilească producerea schimbului de oxigen numai în anumite condiții (diluarea suficientă a soluției sau concentrarea ei puternică) în care, în soluție, este posibilă formarea parțială a anhidridei corespunzătoare libere. Studiul fotosintezei (X, § 3) a demonstrat că ea se produce după schemele:



$$CO_2^{16} + 2\,H_2O^{18} \rightarrow (HCHO^{16}) + H_2O^{16} + O_2^{18}$$



$$CO_2^{18} + 2\,H_2O^{16} \rightarrow (HCHO^{18}) + H_2O^{18} + O_2^{16}$$

adică oxigenul ce se pune în libertate este produs integral din apă (Vinogradov și Teiss, 1940).

Faptul că majoritatea elementelor este constituită în realitate dintr'un *amestec* de isotopi nu poate să nu aibă repercusiuni asupra unei serii întregi din proprietățile lor chimice. Acelaşi fapt ne obligă să privim greutățile atomice obișnuite drept mărimi *medii* care, în sine, nu corespund deloc vreunui tip determinat de atomi. Aceste fapte explică insuccesele lui L. Meier și ale altor cercetători, care nu au reușit să determine corelații numerice simple între greutățile atomice (VI, § 1). Experiențele demonstrează că isotopii intră în alcătuirea elementului dat în raporturi practic egale (dacă nu ținem seamă de excepțiile legate de procesele radioactive). Deci greutățile atomice rămân valabile, deoarece pentru calculele practice din chimie, ele își păstrează valoarea lor deplină.

Prin descoperirea isotopiei, însăși noțiunea de „element chimic" a impus anumite precizări (I, § 3). Intr'adevăr, cei șase isotopi ai kriptonului se pot considera ca șase elemente sau ca varietăți ale aceluiași element. Deoarece factorul determinant pentru toate proprietățile importante ale atomilor este *sarcina* nucleului și nu greutatea atomică, cel de al doilea punct de vedere pare mai rațional. Prin generalizare, sub denumire de atom și cu noțiunea de ioni elementari corespunzători, putem defini *elementul chimic* ca pe *o varietate de atomi ce se caracterizează printr'o anumită valoare a sarcinii pozitive a nucleului.*

15. Din cele spuse mai sus rezultă că fiecare compartiment din sistemul periodic (cel puţin la elementele „amestecate") cuprinde o „*pleiadă*" de atomi, care din punct de vedere practic au aceleaşi proprietăţi chimice, însă diferă din punct de vedere al greutăţii lor atomice. Putem plasa o astfel de pleiadă în acelaşi compartiment, fără a prejudicia caracterul general al sistemului, numai în cazul când ultimul va fi construit nu pe o suprafaţă (aşa cum se făcea înainte), ci *în spaţiu*. Probabil această trecere dela două dimensiuni la trei reprezintă un pas important pe calea desvoltării ulterioare a legii periodicităţii.

In acelaşi timp, descoperirea isotopiei explică parţial şi acele cazuri de plasare „anormală" a elementelor, care până acum erau absolut de neînţeles, ţinând seamă de greutatea lor atomică (Ar şi K, Co şi Ni, Te şi J, Th şi Pa). Prin existenţa perioadelor, pentru ambele elemente ale perechii (sau chiar pentru unul dintre ele), importanţa decisivă pentru valoarea greutăţii atomice medii o are raportul respectiv dintre conţinuturile diferiţilor isotopi. Ca exemplu, să studiem cazul argonului (greutate atomică 39,9) şi al potasiului (greutate atomică 39,1), dintre care fiecare are trei isotopi. Procentul ultimilor (după numărul atomilor) se determină prin următoarele relaţii:

$$5\,Ar^{36} : 1\,Ar^{38} : 1630\,Ar^{40} \quad \text{şi} \quad 7770\,K^{39} : 1\,K^{40} : 560\,K^{41}.$$

In primul caz predomină net isotopul greu, în al doilea caz cel uşor. Iată deci cauza care face ca Ar să aibă greutatea atomică medie mai mare decât potasiul.

Având în vedere marea răspândire a isotopiei printre elementele chimice, este natural să ne aşteptăm la existenţa unor atomi, care să difere din punct de vedere al *sarcinii electrice* (şi al structurii orbitelor electronice) însă să fie *egali ca masă*. Astfel de „*isobare*" (de aceeaşi greutate) se cunosc şi în realitate, şi printre ele se numără Ar^{40}, K^{40} şi Ca^{40}, Cr^{54} şi Fe^{54}, Zn^{70} şi Ge^{70}, etc. In unele cazuri două elemente dau două, trei şi chiar patru perechi de isobare. De exemplu şi pentru Te şi Xe se cunosc atomi cu masele 124, 126, 128 şi 130. Existenţa isobarelor demonstrează clar că masa atomului nu joacă un rol determinant în ceea ce priveşte proprietăţile chimice ale corpului, aşa cum se credea pe vremea lui Mendeleev.

§ 3. **Structura nucleelor atomice**. Deoarece masa electronului este extrem de mică (doar 0,00055 din unitatea de greutate atomică), practic masa atomului trebue să fie concentrată în nucleul său. De aceea valorile greutăţilor atomice respective sunt caracteristice mai ales numai pentru *nucleele* atomilor respectivi.

Faptul că nucleele unor atomi grei (U,Th, etc.) au o structură internă *complicată* este arătat prin fenomenele radioactive. Nu există probabil nicio justificare spre a atribui o altă structură şi altor nuclee, aceasta cu atât mai mult cu cât şi printre elementele uşoare sunt unele ce prezintă fenomene radioactive. (Sm, Cp, Rb, K). Dimpotrivă, nucleul de hidrogen ar putea fi privit ca fiind cel mai simplu.

Curând după lucrările lui Dalton, în 1815, medicul englez W. Prout a emis o ipoteză, conform căreia toate elementele ar deriva din hidrogen. Pe baza acesteia, diferiţi atomi ar urma să fie constituiţi dintr'un număr mai mare sau mai mic de atomi de hidrogen. Greutatea fiecărui atom de H fiind luată drept unitate, trebuia deci ca toate greutăţile atomice să reprezinte *numere întregi*.

In expunerea teoriei sale, însuşi Prout, se baza pe greutăţile atomice (foarte inexact cunoscute pe atunci), atribuind nepotrivirile faţă de numerele întregi, erorilor de determinare experimentală ale acestor greutăţi. Deoarece în realitate asemenea erori se puteau produce, iar ipoteza în sine prezenta o încercare foarte interesantă de generalizare teoretică, ea avu din primul moment, după ce fusese

cunoscută, mulţi adepţi. Pe măsură ce tehnica experimentală s'a perfecţionat, ipoteza că greutăţile atomice ale diferitelor elemente sunt fracţionare a început să se confirme din ce în ce mai mult. Faptul a fost definitiv demonstrat de către Stasts (1860—1865) prin determinări foarte exacte, iar acest savant a exprimat despre ipoteza lui Prout următoarea părere : „am ajuns la convingerea şi siguranţa absolută, atât cât este permis fiinţei umane să fie convinsă despre astfel de lucruri, că legea lui Prout este o simplă iluzie, o pură speculaţie, contrazisă categoric de experienţă". După lucrările lui Stasts, ipoteza lui Prout a fost definitiv desminţită şi abandonată.

Insă chiar primele cercetări ale lui Aston (1919) au demonstrat totuşi că greutăţile atomice determinate pe cale chimică reprezintă valori medii şi că pentru isotopii izolaţi, ele se exprimă prin numere aproximativ întregi. Astfel se înlăturau bazele care duceau la înlăturarea ipotezei lui Prout.

Fiecare nucleu atomic are două caractere specifice — sarcina şi masa. Deoarece cele mai simple elemente constitutive ale atomului de hidrogen sunt protonul şi electronul, era firesc să se admită că tot din aceleaşi elemente trebue să fie constituite şi nucleele atomice ale elementelor mai grele ca hidrogenul. Din acest punct de vedere, masa caracteristică a unui atom sau a altuia poate să fie obţinută de nucleu numai prin numărul de protoni ce-l alcătuiesc, masele fiecăruia fiind aproximativ egale cu unitatea de greutate atomică. De aici concluzia că numărul de protoni conţinut în nucleul fiecărui atom trebue să fie numeric egal cu greutatea atomică (A).

Dar o asemenea aglomerare de protoni va da nucleului o sarcină pozitivă (Z), care şi ea numeric va fi egală cu greutatea atomică. Noi însă ştim că în realitate sarcinile pozitive ale nucleelor atomice sunt mult mai mici. In consecinţă o parte din protoni trebue să fie neutralizată prin electronii ce s'ar găsi chiar în nucleu. Numărul acestor electroni nucleari (E) se determină prin diferenţa dintre greutatea atomică şi sarcina pozitivă a nucleului, adică $E = A - Z$. Se pare că acest punct de vedere *protono-electronic* în ceea ce priveşte alcătuirea nucleelor ar corespunde în totul ideilor lui Prout. Presupunerea aceasta s'a menţinut în ştiinţă până în 1932, când — datorită descoperirii unor particule elementare — a fost pentru prima oară posibil ca problema discutată să fie privită sub un cu totul alt aspect.

Incă din 1930 s'a observat că bombardând beriliul metalic cu particule α emise de poloniu, se produce o radiaţie neobişnuit de penetrantă, care trece cu uşurinţă printr'un strat de plumb gros de 5 cm. La început această radiaţie a fost considerată ca fiind formată din particule γ foarte dure. Ulterior, printr'o serie de experienţe (Chadwick 1932) s'a demonstrat că în realitate „radiaţia" berilică este *un curent de particule cu masa aproximativ egală cu unitatea şi de sarcină zero*. Chadwick a denumit aceste particule *neutroni*. Este interesant de remarcat că existenţa ultimilor a fost presupusă de Rutherford încă din 1920.

Neutronul, neavând sarcină electrică, nu-şi schimbă traiectoria lui dreaptă, când întâlneşte nuclee atomice (afară dacă nu se ciocneşte direct de nucleu) şi străbate liber orbitele electronilor atomici. Acestui fapt i se datoreşte foarte slaba acţiune de reţinere exercitată asupra neutronilor diferitelor substanţe. Pe de altă parte, aceleaşi cauze determină acţiunea de ionizare extrem de slabă ce o exercită neutronii asupra atomilor şi moleculelor întâl-

nite, din care cauză traiectoria lor nu poate fi fotografiată în camera Wilson.

In ce privește structura neutronului, el a fost privit după descoperire ca o particulă în care protonul și electronul sunt strâns legate între ele, adică o particulă alcătuită din alte două mai simple. Abia după un an s'a demonstrat că nu este exclusă și posibilitatea de a privi neutronul din cu totul alt punct de vedere.

In timpul experiențelor în camera Wilson s'a demonstrat că uneori urmele unei particule apar chiar atunci când nicio radiație din exterior n'a fost îndreptată spre cameră. Folosind metode de fotografiere automate, special imaginate, Blacket și Occhialini (1933) au fotografiat peste 500 de astfel de urme ce apăreau în mod spontan. S'a dovedit că în majoritate ele corespund traiectoriilor unor electroni ce se mișcau liber. Pe unele fotografii existau *grupe* întregi de astfel de urme, ce se despărțeau într'un *oarecare punct unic*, aflat de obicei în interiorul materialului din cameră (de exemplu în pereții acestuia). Asemenea „torente” (precum și traiectoriile electronilor) au de obicei direcția de *sus în jos*. Singura cauză posibilă, care să explice proveniența lor, pare să fie un fel de *„explozie” produsă de atomii* materialului camerei.

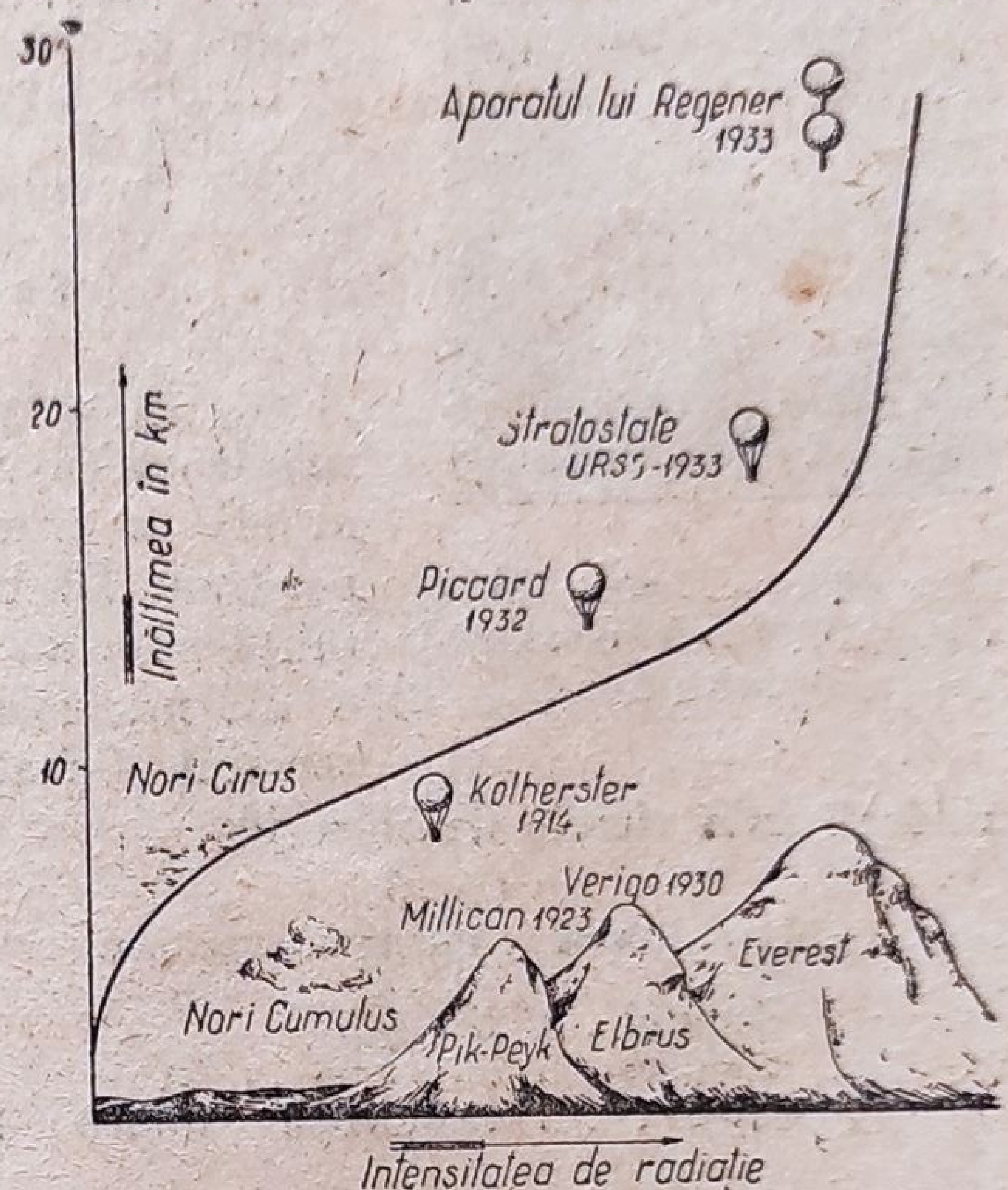


Fig. 465. — Curba de variație a intensității razelor cosmice cu înălțimea.

Această explozie este probabil determinată de acțiunea așa ziselor *raze cosmice* (descoperite de Hess în 1912), ce pornesc spre pământ din spațiul cosmic. Rezultatele cercetării razelor cosmice întreprinse de mai mulți savanți au permis să se stabilească legătura dintre altitudine și creșterea intensității lor de radiație după curba din fig. 465.

In ce privește proveniența razelor cosmice, nu există deocamdată o părere unică. Necontestat este numai faptul că ele nu au o constituție omogenă și conțin mari cantități de energie, datorită cărora sunt foarte puțin reținute de diferite substanțe. Astfel, pe cale de experiențe directe s'a dovedit că un strat de apă de 230 m nu le reține în întregime. Prin acțiunea reciprocă și în condiții speciale, extrem de favorabile, nucleul atomilor și razele cosmice produc acele „torente” ce se observă uneori în camera Wilson.

Supunând aceasta acțiunii unui câmp magnetic, Blacket și Occhialini au descoperit pe unele fotografii existența unor „furci” alcătuite din două urme *de același tip* (după caracterul și lungimea lor) însă *deviate în direcții opuse* (fig. 466). Deoarece una din urme aparținea indiscutabil electronului, cealaltă trebuia să corespundă unei *particule cu sarcină de semn contrar, însă de aceeași masă ca și electronul*. Prin aceasta s'a confirmat suficient de convingător existența *positronului* descoperit puțin mai înainte (Anderson 1932).

Durata vieții positronului (în aer) este o câtime de ordinul milionimii de secundă. Ea este suficient de mare spre a fi observată în camera Wilson și tot odată suficient de mică pentru a explica de ce positronul n'a fost descoperit mai înainte prin alte procedee. Deoarece combinația dintre positron și neutron trebue să producă probabil protonul, ultimul ar putea fi socotit ca o particulă compusă din alte două mai simple.

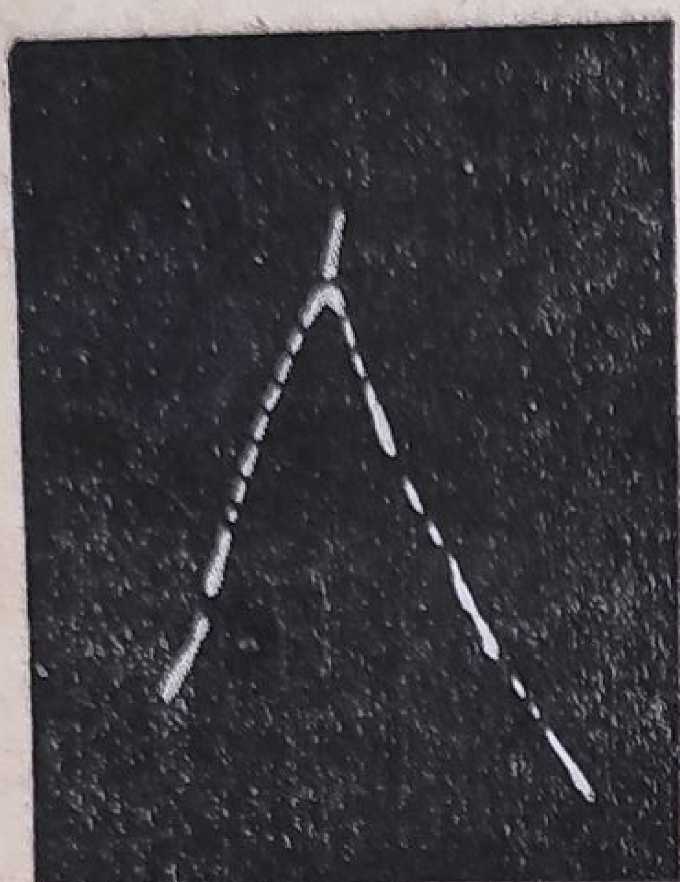


Fig. 466. — Urma lăsată de gaz; furca electron-positron

1. Figura 466 demonstrează posibilitatea „nașterii" concomitente, a electronului și a positronului proveniți dintr'un foton, care are o suficientă rezervă de energie. Fenomenul se produce după schema: $h\nu$ = electron + positron. Pentru a produce $6{,}02 \cdot 10^{23}$ particule de fiecare tip, energia minimă de care trebue să dispună fotonul este de $23 \cdot 10^6$ kcal. Fenomenul invers e de asemenea posibil, adică anihilarea positronului și a electronului, producându-se doi fotoni identici, energia fiecăruia dintre ei fiind egală cu jumătatea valorii de mai sus. Printr'o astfel de anihilare se termină scurta existență terestră a positronului.

In urma descoperirilor descrise mai sus, numărul de unități structurale „simple" ale nucleului atomic a ajuns la *patru*: *electron, proton, neutron* și *positron*. Dintre combinațiile mai complexe, o importanță specială în studiul problemei chimiei nucleare o au nucleele de heliu (particule α) și nucleele deuteriului — *deutronii*. Particulele enumerate se caracterizează prin cifrele de mai jos.

Denumirea	electron,	proton,	neutron,	positron,	particule α	deutron
Semnul . . .	e^-, β	p	n	e^+	α	d
Sarcina . . .	1 —	1 +	0	1 +	2 +	1 +
Masa	0,00055	1,0076	1,0089	0,00055	4,0028	2,0142

Masele particulelor sunt exprimate în așa numitele unitătii de masă nucleară, fiecare reprezentând 1/16 din masa O^{16} (și fiind egală cu $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g).

Structura totală a nucleelor propriu zise fiind formulată prin surplusul de sarcină pozitivă (Z) și greutatea atomică (A), ea poate fi exprimată folosind numai *două* (și nu toate cele patru) din particulele „simple" studiate mai sus. In general, în această problemă sunt posibile următoarele trei puncte de vedere, exprimate schematic mai jos:

I	II	III
Protonii (A) *și electronii* ($A - Z$)	*Neutronii* ($A - Z$) *și protonii* (Z)	*Neutronii* (A) *și protonii* (Z)

Al *doilea* punct de vedere este azi recunoscut de toată lumea și conform acestuia *nucleul atomic se compune din Z protoni și* ($A - Z$) *neutroni*. Celelalte două scheme sunt contrazise de o serie de considerente teoretice, ce nu permit ca în nucleu să existe particule cu sarcini electrice și masă mică.

In teoria lui Ivanenco (1932) despre structura nucleului proton-neutron,

ambele particule sunt considerate ca elementare, admițându-se două posibilități pentru trecerea uneia în cealaltă :

$$\text{neutron} \rightleftarrows \text{proton} + \text{electron}$$
$$\text{proton} \rightleftarrows \text{neutron} + \text{positron}$$

Din acest punct de vedere, electronul sau positronul nu este preexistent în particula grea, ci se „ naște ” la transformarea ei (ca și cuanta luminoasă, atunci când atomul excitat revine la starea normală). O astfel de „ naștere ” a electronului are loc în special la desagregarea radioactivă β.

2. Pentru a asigura aplicabilitatea legii conservării energiei la desintegrarea radioactivă β a trebuit să se admită existența particulelor așa zise „*neutrino*”, care au o masă extrem de mică și sarcină nulă (Pauli, 1933). Acest fapt n'a fost confirmat până acum prin experiență directă, însă în favoarea lui pledează o serie de date indirecte.

3. Particulele „semigrele” denumite *mezoni* și descoperite de Anderson și Neddermeyer (1937), pot fi probabil privite ca produse ale unirii electronului sau positronului cu o aglomerare de neutrino (sau cu o particulă neutră special postulată „*neutretto*”). In atmosfera terestră mezonii apar sub acțiunea radiației cosmice primare. Masa mezonului (denumit și mezotron sau baritron) este aproximativ de zece ori mai mică decât masa atomului de H, iar sarcina lui, care poate fi ca număr atât pozitiv cât și negativ, este egală cu sarcina electronului. Longevitatea individuală a mezonului este evaluată prin mărimi de ordinul milionimilor de secundă.

Reprezentarea schematică a structurii nucleelor diferitelor elemente este dată prin fâșia hașurată din fig. 467. După cum se vede din aceasta, raportul dintre numărul de neutroni $(A - Z)$ și numărul de protoni (Z) crește dela 1 până la cca 1,6, pe măsura creșterii valorii numărului atomic (Z). Cu alte cuvinte nucleele atomilor grei sunt comparativ mai bogate în neutroni. Faptul că alcătuirea nucleelor este exprimată printr'o fâșie și nu printr'o linie este datorit existenței isotopiei.

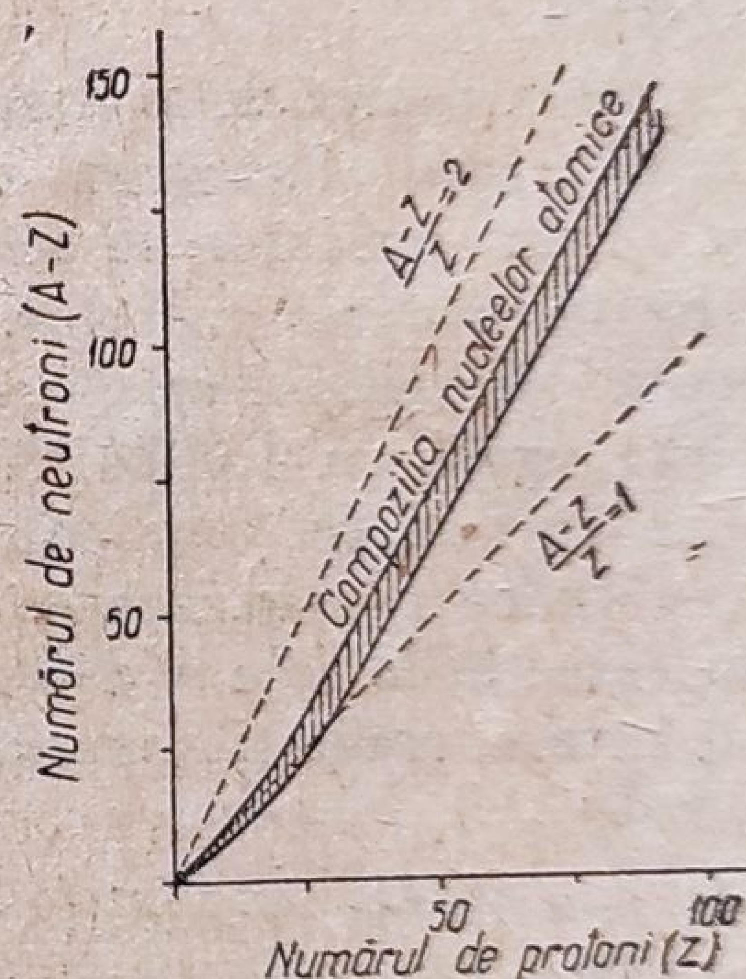


Fig. 467. — Schema compoziției nucleului atomic.

Despre problema poziției reciproce a diferitelor părți componente ale nucleului nu se cunoaște deocamdată nimic precis. Orice ipoteze emise în acest sens se lovesc în primul rând de dificultățile legate de marea densitate a structurii nucleare. Astfel raza nucleului de uraniu nu depășește $1 \cdot 10^{-12}$ cm, valoare de cinci mii de ori mai mică decât raza atomului de hidrogen. Totuși în acest spațiu infim trebue să fie aranjați într'un fel sau altul 92 de protoni și 146 electroni.

O greutate tot atât de mare o prezintă și explicarea faptului de ce particulele, care alcătuesc nucleul, formează de regulă un complex, care nu se desintegrează spontan, ci este foarte stabil, deși concentrează particule cu sarcini de același semn (proton). Lipsa respingerii și dispersării particulelor cu sarcini de același semn este posibilă numai atunci când între particulele constitutive ale nucleelor atomice apar forțe colosale de „ coeziune ”. Problema naturii acestor forțe rămâne deocamdată deschisă.

4. Forța de atracție ce asigură stabilitatea nucleului neutrono-protonic trebue redusă la *forțe de schimb* (III, § 4, 2), a căror apariție este legată de posibilitatea trecerii :

$$\text{proton} \rightleftarrows \text{neutron}.$$

Drept prototip pentru aceasta servește ionul molecular H_2^+ (IV, § 2, 8).

5. Practic, existența unor anumite legi în structura nucleelor atomice este confirmată prin *isomeria nucleară*. Ultima se constată după comportarea diferită, la desintegrare, a nucleelor cu caracterele de bază — sarcina și masa — identice. De exemplu, nucleele ce fac parte din seria toriului și au sarcina 83 și masa 212 (ThC) sunt capabile de a suporta desintegrarea α și β, 1/3 din nuclee transformându-se după tipul unu și 2/3 după tipul doi. De aici reiese că aceste nuclee pot avea cel puțin două structuri interne diferite (dintre care una trebue privită ca normală, iar cealaltă ca excitată).

Preponderența în sine a forțelor de „ îngrămădire " exercitată asupra particulelor cu sarcini de semn contrar se confirmă prin considerentele expuse mai jos și bazate pe cunoașterea exactă a valorilor greutăților atomice. Perfecționându-și metoda, Aston a descoperit în 1927 că masele unor isotopi prezintă de regulă unele devierii dela numerele întregi. Deși aceste devieri sunt mai mici de 0,1% față de valorile numărului de masă (adică greutate atomică exprimată prin numere întregi), ele au totuși loc, precum se vede din datele de mai jos :

Tipul de atom	H^1	He^4	Cl^{35}	Cl^{37}	Sn^{120}	Hg^{200}	O^{16}
Greutatea atomică exactă .	1,0081	4,0039	34,980	36,978	119,912	200,016	16,0000

Pentru a determina masele nucleare *exacte* ale atomilor respectivi este necesar să se scadă din cifrele de mai sus masele electronilor periferici. De exemplu pentru nucleul heliului (particule α) vom avea : $4{,}0039 - 2 \cdot 0{,}00055 = 4{,}0028$.

Din punct de vedere al sintezei nucleelor din particulele elementare putem privi formarea nucleului de heliu ca urmând schema : $2\,p + = 2\,n = \alpha$. Prin aceastea se produce o foarte mică, dar totuși sensibilă nepotrivire în valoarea maselor. Conform ecuației de formare a particulei α ne-am aștepta să o găsim egală cu $2 \cdot 1{,}0076 + 2 \cdot 1{,}0089 = 4{,}0330$. Ori, în realitate ea este egală cu 4,0028. Diferența este de numai 0,0302, totuși prezența ei trebue într'un fel explicată.

Calea pentru această explicație a fost deschisă de Einstein (1905), care prin cercetările sale a demonstrat că între masa m (în grame) și energia E (în ergi) este o corelație exprimată prin ecuația :

$$E = mc^2$$

unde c = viteza luminii ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s). După Einstein „ fiecărei schimbări în cantitatea de energie trebue să-i corespundă o schimbare respectivă în masă și invers ". De aceea masa unui corp în mișcare este mai mare decât masa aceluiași corp în repaos. Masa corpului fierbinte este mai mare decât a aceluiași corp rece, etc. Totuși, datorită valorii colosal de mari a factorului c^2, asemenea schimbări de masă sunt extrem de mici la toate procesele obișnuite și de aceea nu sunt observate.

6. Din cele de mai sus rezultă că în special *legea conservării greutății* pentru reacțiile chimice (I, § 2) nu este în totul exactă. Deoarece fiecare reacție de acest fel este însoțită de o degajare sau un consum de energie, masele substanțelor ce participă la reacție trebue să varieze corespunzător. Insă un efect energetic de 1 kcal corespunde unei variații de masă de numai $5 \cdot 10^{-11}$ g. După calculul energiei consumate, raportate la fiecare gram de substanță ce intră în reacție, aceea care consumă cea mai mare cantitate de energie, este

disocierea termică a moleculei de hidrogen. Energia acestei reacţii este de 50 kcal pe fiecare gram, variaţia de masă corespunzătoare fiind de numai $2,5 \cdot 10^{-9}$ g. Având în vedere că ultima valoare depăşeşte mult limitele exactităţii cântăririi, pentru practica chimiei obişnuite această lege îşi păstrează pe deplin însemnătatea sa.

Astfel stau lucrurile atunci când este vorba de transformări nucleare. După cum am văzut, formarea nucleului de heliu din particule elementare este legată de o micşorare sensibilă a masei (aşa numitul *defect de masă*). Conform ecuaţiei lui Einstein, aceasta înseamnă că *procesul trebue să fie însoţit de o colosală degajare de căldură*. Dacă exprimăm masa în grame, iar energia în calorii, avem $E = 2,16 \cdot 10^{10}\ m$, iar ecuaţia completă pentru patru grame de heliu capătă forma:

$$2p + 2n = \alpha + 2,16 \cdot 10^{10} \cdot 0,0302 = \alpha + 6,5 \cdot 10^{8} \text{ kcal.}$$

Pentru a obţine acelaşi număr de 650 miloane kcal, folosind de exemplu arderea cărbunelui de pământ, ar fi necesare cca 80 t. Această comparaţie ne arată clar că efectele energetice ce însoţesc formarea nucleelor atomice sunt cu totul incomparabile faţă de efectele constatate la reacţiile chimice obişnuite.

Dacă vom împărţi energia totală ce însoţeşte formarea unui nucleu oarecare din particule elementare („*efectul de îngrămădire*") cu masa nucleului respectiv, câtul unei astfel de împărţiri — exprimând caracterul relativ de stabilitate al nucleelor respective — va purta denumirea de „*energia nucleară de legătură*". Pentru heliu, această energie de legătură (potrivit celor de mai sus) este de 162,5 miloane kcal. La alţi atomi uşori ea variază destul de neregulat, însă se observă o tendinţă de a creşte până la maximum plat (cca 200 milioane kcal) ce cuprinde elementele perioadelor a **4**-a şi a **5**-a. Apoi, energia de legătură scade, ajungând pentru perioada a **7**-a până la 140 milioane kcal. O astfel de scădere a stabilităţii corespunde perfect cu o creştere a radioactivităţii la elementele cele mai grele.

7. După cum s'a spus şi mai sus (§ 1), cazuri izolate de radioactivitate naturală au fost descoperite şi la elemente mai uşoare. Dintre ele Sm^{148} (14% în amestecul isotopic) este caracterizat pentru desagregarea α printr'o traiectorie de 1,12 cm şi o perioadă de desintegrare de $1 \cdot 10^{11}$ ani. Trei alte elemente Cp^{176} (2,5%) Rb^{87} (27,7%) şi K^{40} (0,012%) sunt caracterizate prin transformări β. Perioadele de semidesintegrare sunt $7 \cdot 10^{10}$, pentru a doua $6 \cdot 10^{10}$ şi pentru a treia $2 \cdot 10^{9}$ ani.

§ 4. **Transmutaţia elementelor**. Insăşi existenţa proceselor de transformare a elementelor în natură (în timpul desintegrării atomice) pledează pentru posibilitatea principială a dobândirii lor. Visul alchimiştilor devine astfel o problemă ştiinţifică.

Primele lucrări pentru transmutaţia *artificială* a elementelor au fost efectuate în 1919 de către Rutherford care pentru realizarea acestui fenomen s'a folosit de radiaţiile α ale substanţelor radioactive. Era stabilit mai de mult că particulele α, ciocnindu-se cu moleculele de hidrogen, dislocă uneori protoni care au vitese mult mai mari decât însuşi particulele α. Acest fenomen poate fi studiat folosind dispozitivul lui Rutherford, redat schematic (în starea lui iniţială) în fig. 468.

Acest aparat constă dintr'o cameră de alamă închisă, în interiorul căreia se află un preparat radioactiv, pus pe placa A (în experienţele lui Rutherford, era

RaC, cu parcursul maxim al particulelor de cca 7 cm), iar peretele lateral are un mic orificiu *C*, acoperit cu o placă subțire de metal, care prin capacitatea ei de a reține particulele α echivalează cu o pătură de aer de 4 . . . 6 cm. In spatele plăcii, la o distanță de 1 . . . 2 mm este pus un ecran de sulfură de zinc (*B*), iar scânteierile de pe acesta sunt observate cu microscopul *M*. Robinetele *D* servesc la umplerea camerei cu un gaz sau altul.

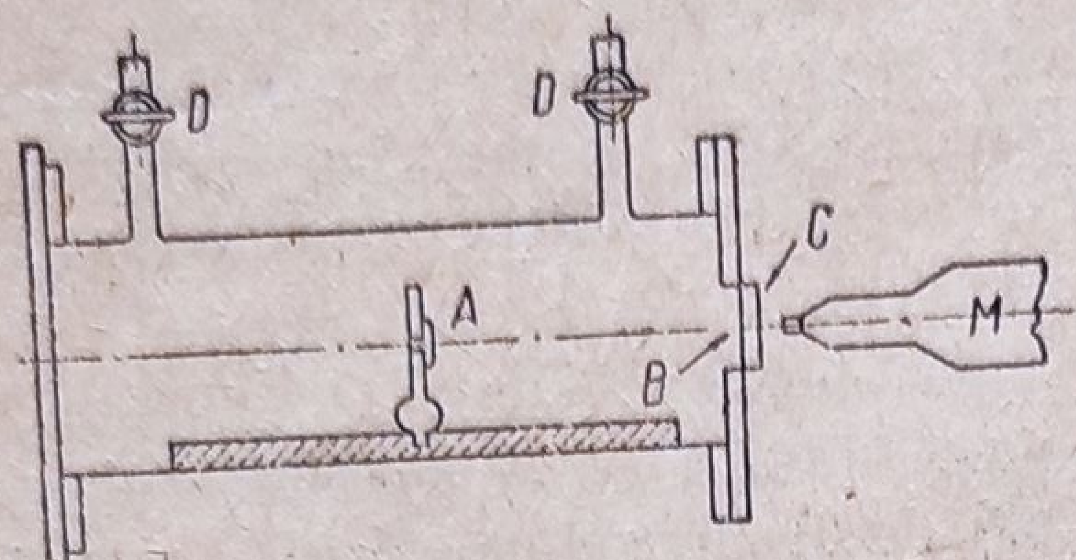
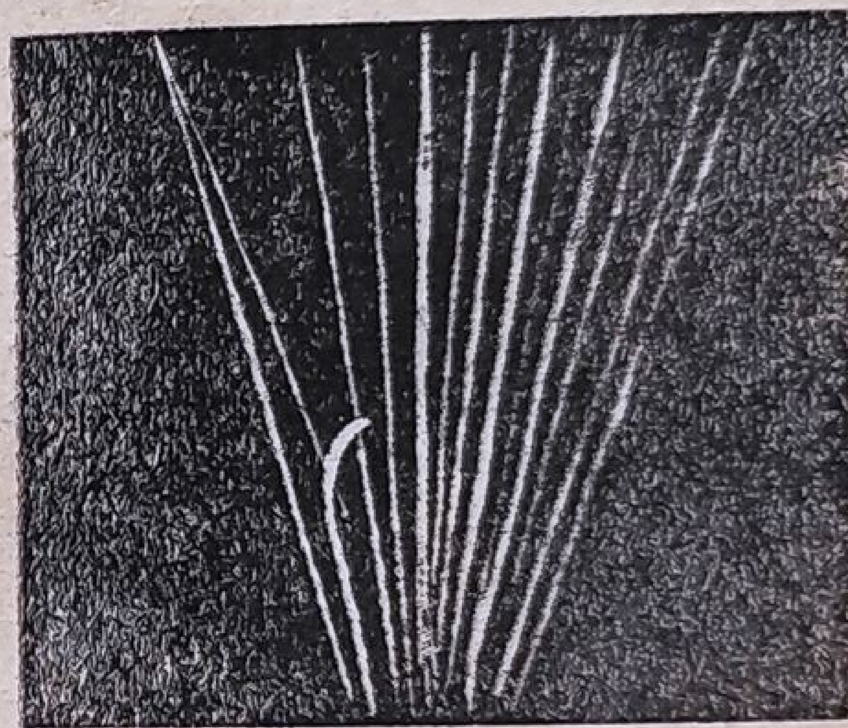


Fig. 468. — Schema dispozitivului Rutherford.

Variind distanța dintre *A* și *C* sau introducând plăci subțiri de mică între *C* și *B*, se poate regla reținerea particulelor în drumul lor spre ecran și prin aceasta separa pe cele cu viteze mai mari de cele cu viteze mai mici.

Astfel s'a stabilit că atunci când particulele α sunt chiar total oprite, din timp în timp se observă pe ecran slabe scânteieri datorite faptului că pe acesta ajung protonii dislocați din moleculele de hidrogen. Lungimea parcursului acestor protoni (conform calculului mișcării în aer) atinge 28 mm.

Prin dislocarea protonilor din nucleele de hidrogen nu realizăm încă o transformare a elementelor. Totuși, înlocuind în aparat hidrogenul prin azot, Rutherford a descoperit apariția scânteielor datorită loviturilor date ecranului de către protonii rapizi. Traiectoria maximă a ultimilor ajunge până la 40 cm, fiind deci alta decât în cazul hidrogenului. Ultimele cercetări au demonstrat că emisiunile de protoni se produc în toate direcțiile în cantități aproximativ egale (deși cu traiectorii diferite). Toate acestea demonstrează în mod sigur că ele provin din însăși nucleele azotului sub acțiunea particulelor care se ciocnesc cu aceste nuclee. Cu aceste fenomene concordă perfect și raritatea prezenței scânteierilor protonice pe ecran. Calculul a arătat că un proton dislocat revine la cca 50 000 particule α.


Fig. 469. — Ciocnirea particulelor α cu nucleul azotului.

Folosirea camerei Wilson (III, 2) pentru fotografierea urmelor ciocnirii particulelor α cu nucleele a îngăduit o mai deplină lămurire a procesului desfășurat. S'a constatat că după ciocnire urma particulelor α se desface în două „ ramuri " (fig. 469). Acest fapt demonstrează că particula ce sdrobește nucleul, este captată de acesta și nu „ sare " afară, deoarece în caz contrar ar trebui să se observe trei ramuri (ce ar corespunde protonului dislocat, restului de nucleu și particulei α). La același rezultat duce și raportul lungimilor traiectoriilor protonului și restului de nucleu, care trebue să fie cu atât mai mare cu cât acest rest este mai greu. Măsurătoarea exactă a ambelor ramuri fotografiate, probează desigur că masa restului de nucleu de azot trebue să fie 13 și nu 17. De aceea întregul proces devine o

reacție nucleară de înlocuire, însoțită de formarea izotopului oxigenului conform formulei :



$$N^{14} + He^{4} = O^{17} + H^{1}.$$

După cum rezultă din calcul, energia cinetică pe care o produce nucleul de azot este mai mică decât aceea a particulei de ciocnire α. Aceasta demonstrează că transformările de mai sus se produc cu consum de energie. Dimpotrivă, procesul asemănător ce decurge conform schemei :



$$Al^{27} + He^{4} = Si^{30} + H^{1}$$

se desfășoară cu degajare de energie, iar traiectoria maximă a protonilor dislocați atinge 90 cm. Totuși transmutația Al se realizează și mai rar decât aceea a azotului, protonul fiind dislocat aproximativ de una dintr'un milion de particule α.

Comparând efectele energetice ale sintezei nucleului de heliu cu cele ce însoțesc transmutația elementelor, sub acțiunea bombardării cu particule α, constatăm că ultimele sunt foarte mici. Pe de altă parte cantitățile transformate sunt și ele extrem de mici. De exemplu, pentru a obține din aluminiu un milimetru cub de hidrogen ar fi necesar să supunem aluminiul unui bombardament efectuat cu toate particulele α emanate de un gram de radiu în decurs de 3000 de ani. Este clar că asemenea procese nu au nicio șansă de a căpăta o întrebuințare practică.

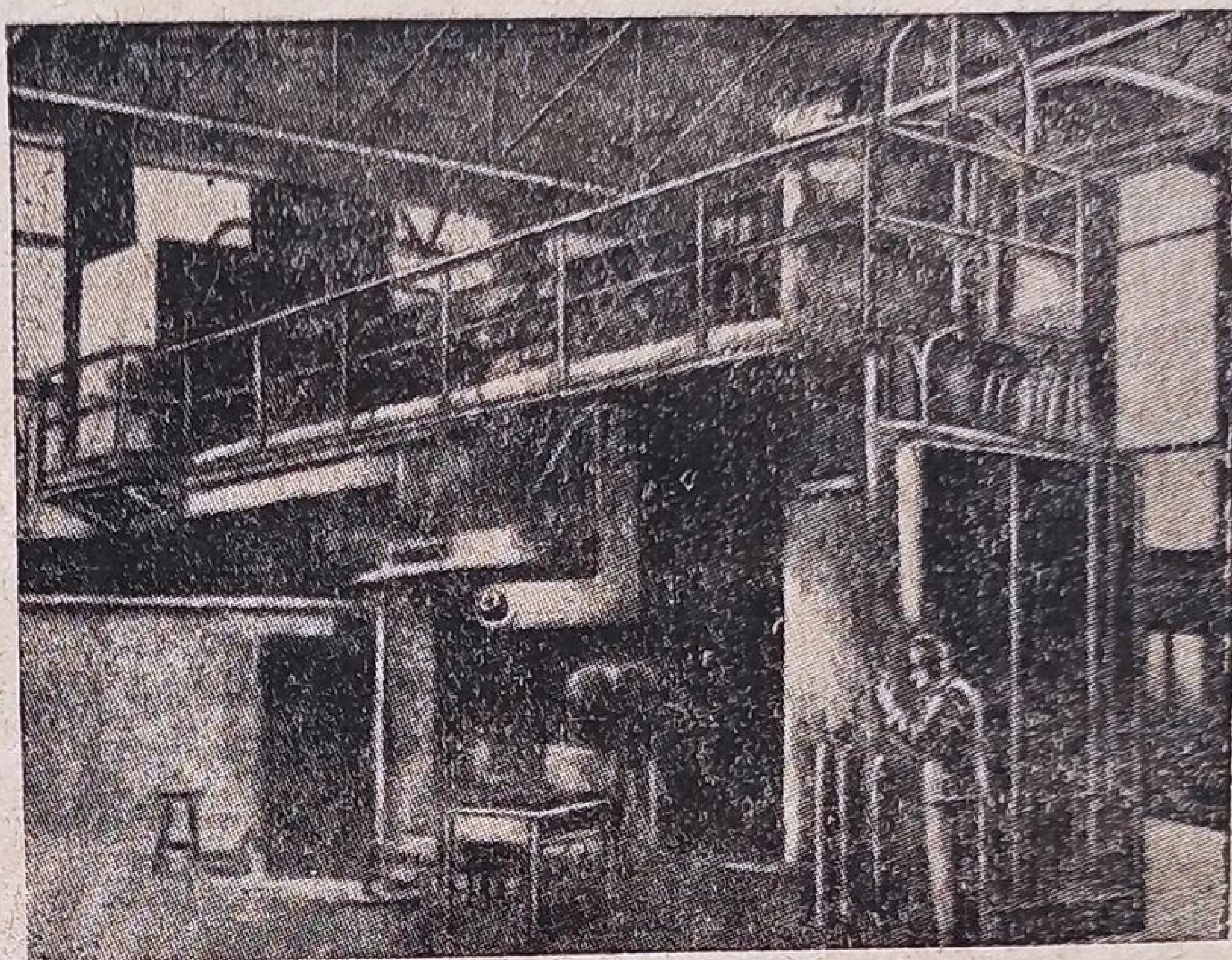


Fig. 470. — Vederea generală a ciclotronului.

Aceasta se datorește într'o mare măsură faptului că bombardarea cu particule α nu poate fi reglată în niciun fel. Pe de o parte noi nu putem schimba după voie numărul de „proiectile" și puterea acțiunii fiecăruia dintre ele, pe de alta, direcția mișcării lor scapă controlului nostru. De aceea numărul de bombardări utile este extrem de mic în comparație cu numărul proiectilelor lansate, iar transformarea nucleară, sub influența particulelor α, este realizată doar de una din ele la câteva sute de mii. După o observație foarte justă a unuia dintre fizicienii proeminenți de azi (Thomson), producerea voluntară a transformării nucleare cu ajutorul particulelor α de proveniență radioactivă „ este echivalentă cu încercarea de a lansa proiectilul unui tun încărcat, prin trimiterea unui glonț în mecanismul lui de declanșare dela distanța de 1 kilometru și încă în întuneric".

Perspective mult mai largi sunt deschise de metoda bombardării nucleelor atomice cu un curent de particule cu sarcini electrice obținute artificial, aceste particule fiind protoni, neutroni sau nuclee de heliu. Ele se formează

uşor sub acţiunea descărcărilor electrice produse în gazul respectiv rarefiat (hidrogen, deuteriu sau heliu), menţionându-se că dintr'un litru de heliu se pot obţine cam atâtea „ proiectile ", cât ar produce într'o săptămână o tonă de radiu curat. Supunând particulele obţinute acţiunii combinate a câmpului magnetic şi electric, ele pot fi strânse într'un fascicol subţire, care să fie îndreptat asupra ţintei, după ce i s'a imprimat o viteză mai mare sau mai mică. Un asemenea fascicol poate fi deci într'o mare măsură „ *dirijat* ", fapt care îl deosebeşte principial de metoda de particule α de provenienţă radioactivă.

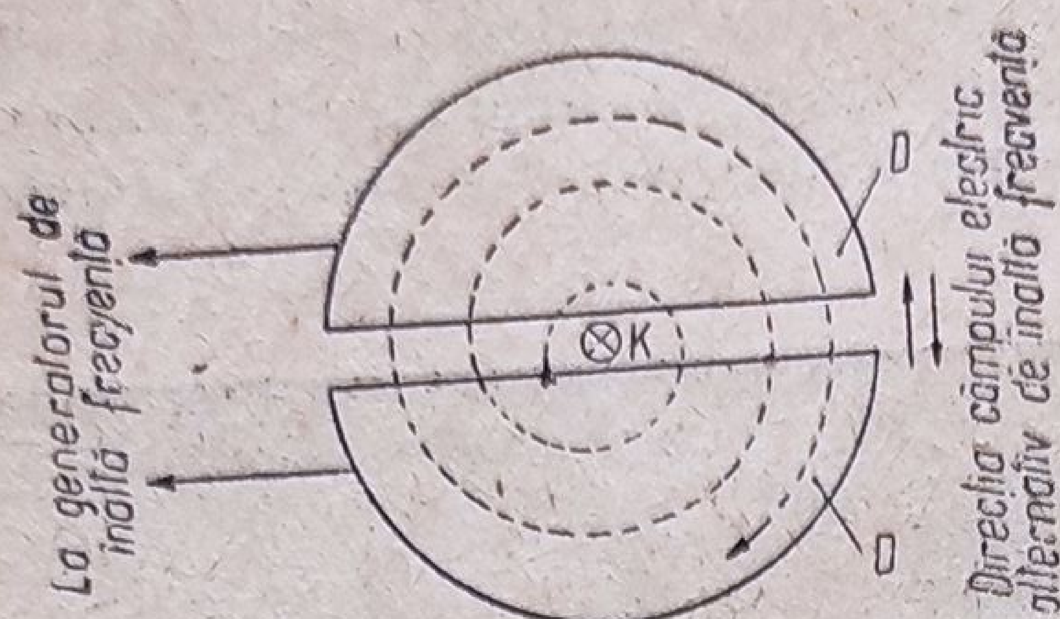


Fig. 471. — Schema de lucru a ciclotronului.

Aparatul cel mai util din punct de vedere practic, pentru obţinerea curenţilor de particule rapide având şi sarcini electrice, este aşa numitul *ciclotron* (Lawrence, 1932). Fotografia ciclotronului se poate vedea în fig. 470. Principial aparatul este făcut din două semidiscuri de metal (*D*), aşezate la o oarecare distanţă unul de altul în camera de vid (fig. 471). Ambele discuri sunt legate de un generator de curent alternativ, de înaltă frecvenţă şi se află sub acţiunea unui puternic câmp magnetic perpendicular pe planul lor.

Fascicolul de particule încărcate cu sarcini electrice ce intră în spaţiul dintre cele două semidiscuri, venind din instalaţia auxiliară *K*, va căpăta sub acţiunea câmpului magnetic o mişcare circulară. Frecvenţa câmpului electric alternativ se determină astfel ca, atunci când particulele se află între discuri, ele să capete o acceleraţie. Datorită faptului că aceasta creşte continuu, traiectoria fascicolului capătă o formă spirală şi în cele din urmă particulele părăsesc aparatul cu viteza dorită.

1. Pentru a asigura buna funcţionare a ciclotronului, câmpul de accelerare trebue să fie în rezonanţă cu rotaţiile particulelor, care depind de sarcinile şi masele lor. Atunci când avem un *amestec de isotopi*, condiţiile de rezonanţă vor fi îndeplinite pentru fiecare isotop în parte. In acest fel ciclotronul poate servi ca un spectrograf de masă, foarte puternic. Masa fiecărui isotop se calculează după tensiunea câmpului magnetic şi frecvenţa celui electric, ce asigură continuitatea curentului de particule. Pe această cale a fost în special descoperit isotopul heliului cu masa 3, al cărui conţinut într'o atmosferă de heliu este de unu la un milion. Este interesant de remarcat că heliul din gazele naturale conţine aproximativ de 8 ori mai puţin He^3.

2. Pentru a imprima *electronilor* acceleraţiile date, s'a construit în ultimul timp *betatronul*, un aparat care în principiu este asemănător ciclotronului. Cu ajutorul betatronului se pot obţine fascicole de electroni dirijate, care posedă energii colosale, ceea ce în viitor va permite realizarea unei serii de transformări nucleare foarte interesante.

3. Asupra acestei posibilităţi există indicaţii prin faptul că s'au efectuat captări de nuclee (în timpul unor reacţii nucleare), asupra electronilor învecinaţi. Acest fenomen se numeşte *captarea K*. Un exemplu potrivit al unei asemenea captări il constitue reacţia :



$$K^{40} + e^- \rightarrow Ar^{40} + h\nu$$

Ca rezultat al acestei reacţii, unii din protonii nucleari se transformă în neutroni şi se produce emanarea razei γ, care corespunde trecerii unui electron periferic al atomului pe locul eliberat de pe orbita *K*. Deşi cazurile de captare *K* se realizează foarte rar, totuşi este probabil că o parte din Ar^{40} din atmosferă să se fi transformat pe această cale din K^{40} în epoca existenţei învelişului solid al pământului.

După cum se vede din fig. 472, capacitatea de penetrație a protonilor (și deutronilor) la energie cinetică egală este mult superioară celei a particulelor α. Aceasta datorită faptului că particulele α au o sarcină de două ori mai mare și deci ionizarea — legată de pierderea de energie pe care o exercită asupra moleculelor de gaz întâlnite este mult mai mare (aproximativ de patru ori). In timp ce energia maximă a particulelor α de proveniență radioactivă este de 200 milioane kcal atom g (ThC'), cu ajutorul ciclotronilor moderni se pot obține curenți de particule încărcate cu energie de peste *un miliard* kcal/atom-g și cu un debit care să depășească numărul de particule α emanate în același timp de *un kilogram* de radiu pur.

Incă înaintea de a fi pus la punct cioclotronul, un mare număr de transformări nucleare au fost studiate după metoda Rutherford, folosindu-se drept „ proiectile " particulele α de proveniență radioactivă. Faptul că particula α are două sarcini pozitive limita aplicarea acestei metode la atomi relativ ușori. Trecând la atomi cu sarcini nucleare pozitive mari, respingerea exercitată de aceștia asupra particulelor α crește atât de mult încât probabilitatea pătrunderii ultimelor în nucleu devenea în scurt timp foarte mică. De aceea, transformări sub acțiunea particulelor α de proveniență radioactivă se puteau observa la elementele cu numerele de ordine nu mai mari de 20.

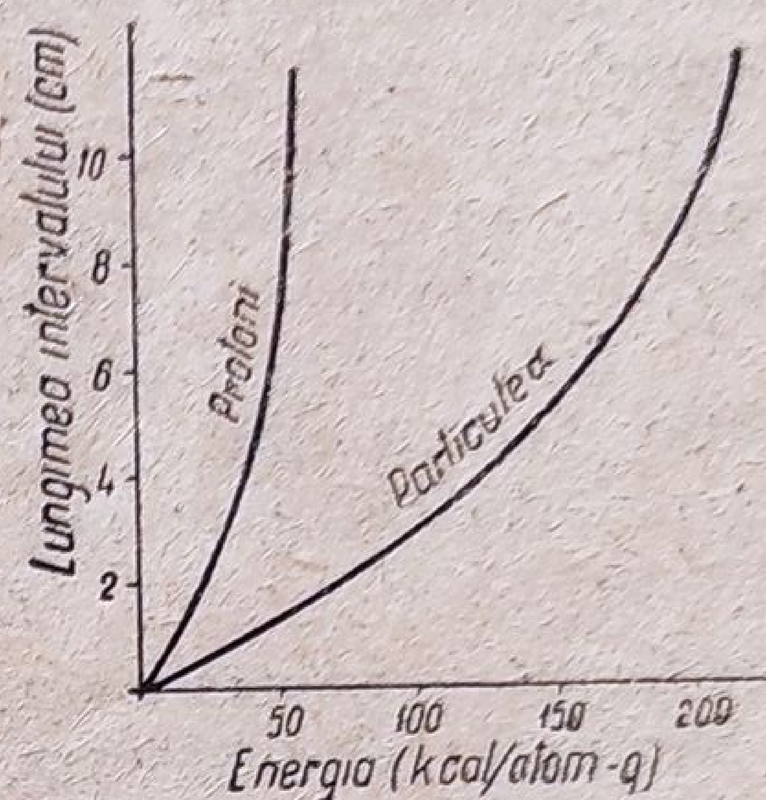


Fig. 472. — Dependența lungimii traiectoriei față de energia particulelor.

Cu toate că aplicarea ciclotronului lărgește mult limitele de folosire a bombardării nucleelor cu particule α, întrebuințarea protonilor și deutronilor deschide posibilități și mai mari datorită faptului că sarcina proprie a fiecăruia dintre ei este de două ori mai mică. Cu ajutorul unor astfel de bombardamente au fost realizate în ultimul timp transmutațiile majorității elementelor. Ca exemplu dăm mai jos reacția nucleară ce se produce în aluminiu sub acțiunea unui bombardament cu protoni :

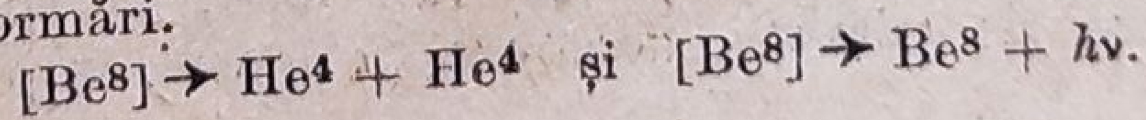


$$Al^{27} + H^1 = He^4 + Mg^{24}$$

O astfel de reacție este în sine inversă celor ce se observă de obicei la bombardări cu particule α : dacă acolo se produce o complicare a nucleului, aici dimpotrivă se petrece o simplificare a acestuia.

4. După Bohr (1937), prima fază a transformării nucleare sub acțiunea unei particule venind din exterior se produce prin *captarea* ultimei, ceea ce are drept consecință crearea în nucleu a unei stări metastabile (de „semiechilibru"), care se caracterizează printr'un surplus de energie interioară. Faza a doua de transformare este *stabilizarea* nucleului, adică eliberarea energiei aflate în surplus și trecerea lui într'o formă mai stabilă. Aceasta nu depinde direct de prima și în general se poate realiza pe diferite căi. De aici rezultă că sub acțiunea acelorași „proiectile" principial pot exista diferite metode de transformare a nucleului atomic. Deși probabilitățile acestor metode de transformare pot fi comparate, realizarea lor paralelă trebue însă să fie supusă unor observații directe.

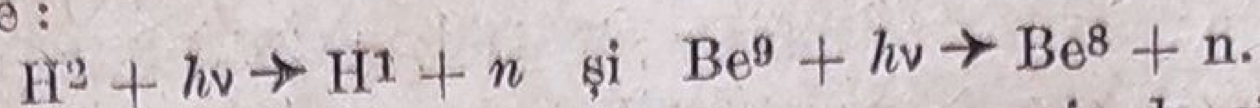
Justețea acestei concluzii a fost de multe ori demonstrată. De exemplu, prin bombardarea Li^7 cu protoni se formează inițial nucleе semistabile de (Be^8), care apoi suferă două feluri de transformări.



$$[Be^8] \rightarrow He^4 + He^4 \quad \text{și} \quad [Be^8] \rightarrow Be^8 + h\nu.$$

In primul caz, mai obişnuit, nucleul semistabil se desface în două particule α (cu energii de circa 200 milioane kcal), în al doilea caz nucleul semistabil trece în nucleul stabil de Be^8, producând în acelaşi timp fotoni foarte duri cu energie de circa 400 milioane kcal. Spre comparaţie este interesant de relevat că razele γ cele mai dure, de provenienţă radioactivă, au o energie de numai circa 60 milioane kcal.

5. Razele γ suficient de dure sunt capabile să provoace transformări nucleare, ce sunt de obicei însoţite de emanări de neutroni. Ca exemple din cele mai simple de acest fel pot servi reacţiile:

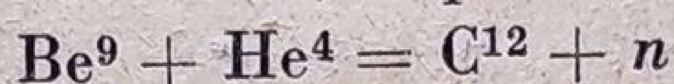


$$H^2 + h\nu \rightarrow H^1 + n \quad \text{şi} \quad Be^9 + h\nu \rightarrow Be^8 + n.$$

Ambele se produc sub acţiunea razelor γ cu o energie de circa 50 milioane kcal. Fotonii superduri ce se obţin la trecerea nucleului semistabil Be^8 în stare stabilă produc reacţii similare şi în nucleele atomilor grei.

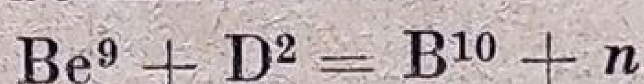
Cel mai puternic „ proiectil " pentru realizarea transformărilor atomice este *neutronul.* Lipsa unor sarcini electrice proprii uşurează extrem de mult pătrunderea neutronilor în nucleele atomice, atunci când se produc ciocniri directe. De aceea probabilitatea realizării transformărilor nucleare cu ajutorul neutronilor este mult mai mare în condiţii egale — decât cu ajutorul particulelor α, a deutronilor sau a protonilor.

Sursa cea mai simplă de neutroni o constitue o fiolă de sticlă cu pereţi subţiri, care conţine o pulbere de beriliu amestecată cu o sare oarecare de radiu. Luând 0,1 g de sare de radiu, se produce o reacţie conform schemei:



$$Be^9 + He^4 = C^{12} + n$$

care duce la formarea a câtorva sute de mii de neutroni pe secundă. Curenţi de neutroni mult mai intenşi se pot obţine cu ajutorul ciclotronului, bombardând cu deutroni o placă de beriliu metalic. Procesul decurge conform formulei:



$$Be^9 + D^2 = B^{10} + n$$

Neutronii obţinuţi pe o cale ori pe alta au de obicei o mare energie cinetică (până la 400 milioane kcal pe gram-neutron) şi o mare viteză iniţială (până la 50 mii kms). După cum s'a menţionat şi mai sus, asemenea neutroni „ repezi " trec mai greu sau mai uşor prin diferite substanţe în straturi destul de groase. Este extrem de important faptul că „traversarea" ultimelor, care depinde de natura lor în raport cu neutronii, are un caracter cu totul deosebit decât în celelalte cazuri. De exemplu, toate varietăţile de radiaţii radioactive sunt oprite de plumb incomparabil mai bine decât de apă, în timp ce pentru neutroni fenomenul este invers (fig. 473).

Aceasta se datoreşte faptului că reţinerea neutronilor rapizi se produce principial prin pierderea vitezei lor, atunci când se ciocnesc cu nucleele atomilor întâlniţi. Deoarece transmiterea energiei cinetice dela neutron la nucleul întâlnit se realizează cu atât mai efectiv, cu cât acest nucleu este mai uşor, cea mai puternică acţiune de reţinere a neutronilor rapizi, în condiţii egale, o exercită mediul alcătuit din atomii cei mai uşori.

Ca rezultat al ciocnirilor şi deci al pierderii vitezei, energia cinetică a neutronilor devine final comparabilă cu energia cinetică a moleculelor gazelor obişnuite. Astfel de neutroni se numesc „ lenţi " (sau „ calorici "). Din cele de mai sus rezultă că pentru a obţine astfel de neutroni este suficient să trecem neutronii rapizi printr'un strat suficient de gros de substanţă bogată în atomi uşori (de obicei se întrebuinţează parafina sau apa). In special apa grea (D_2O) este utilă pentru astfel de operaţii, deoarece în acest caz posibilitatea pierderii

unei părți de neutroni încetiniți în urma captării lor de către nucleele atomice, se reduce la minimum.

6. Probabilitatea unei astfel de captări se evaluiază de obiceiu prin așa numitele „*Secțiuni Transversale Efective*" (STE) ale nucleelor atomice. Deoarece razele ultimelor au mărimi de ordinul $x \cdot 10^{-13}$ cm, suprafața ocupată de nucleu constitue maximum 10^{-24} cm^2. Această valoare se consideră drept unitate de secțiune transversală. Valoarea acestei secțiuni, aplicabilă unuia sau altuia dintre procesele nucleare, se calculează pe baza datelor experimentale din ecuația :

$$\text{STE} = \frac{\text{numărul de reacții petrecute}}{(\text{numărul de particule cu care se bombardează}) \times (\text{numărul de nuclee pe cm}^2)}$$

Ecuația de mai sus ne arată că, cu cât STE este mai mare, cu atât este mai mare și probabilitatea reacției la care se aplică.

Captarea de către nuclee a neutronilor repezi și lenți se face foarte diferit. După cum se vede din datele tabelei de mai jos (după Spolschi), STE sunt relativ mici pentru primele elemente și cresc pe măsură ce crește numărul atomic. Influența structurii atomice particulare asupra lor aproape nu se resimte. Din contră, pe secțiunile pentru neutronii lenți, aceste particularități au o mare influență și nu au nicio legătură cu numărul atomic. In special puternica proprietate pe care o are cadmiul de a capta neutronii lenți este determinată numai de isotopul Cd^{113} (12,3%) în amestecul de isotopi).

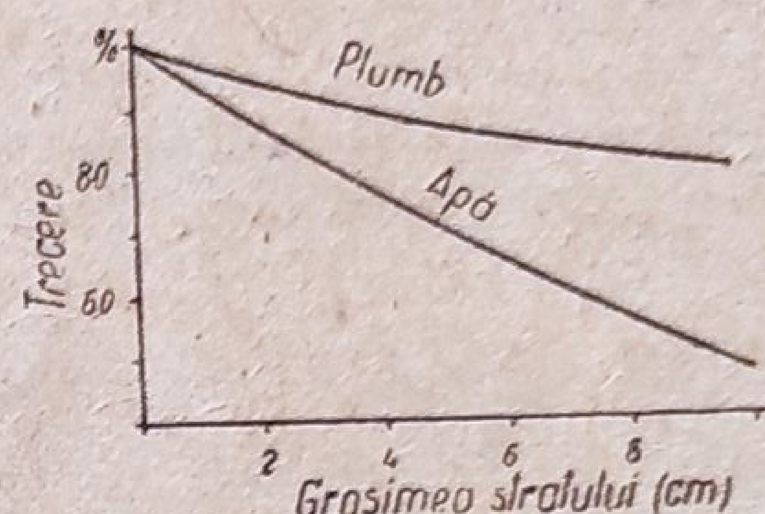


Fig. 473. — Traversarea pentru neutronii rapizi.

Cazul cel mai simplu de reacție nucleară, ce se produce cu participarea neutronilor, îl prezintă (H^1), care prin captarea unui neutron lent trece în deuteriu :



$$H^1 + n \rightarrow D^2 + h\nu.$$

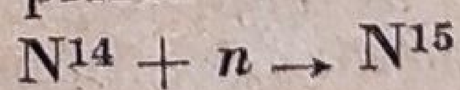
Radiația emanată are o energie de cca 50 milioane kcal (la $6{,}02 \cdot 10^{23}$ fotoni). Această reacție se produce parțial prin bombardarea parafinei sau apei obișnuite

Secțiuni efective pentru captarea neutronilor

Element	Z	Neutroni rapizi	Neutroni lenți
H	1	1,7	35
D	1	1,7	4,0
Li	3	1,8	45
Be	4	1,7	5,3
B	5	1,6	360
C	6	1,7	4,1
N	7	1,8	11,3
O	8	—	3,3
Al	13	2,4	1,5
Cd	48	—	3300
Sn	50	4,3	4,0
Gd	64	—	30000
Pb	82	5,7	—

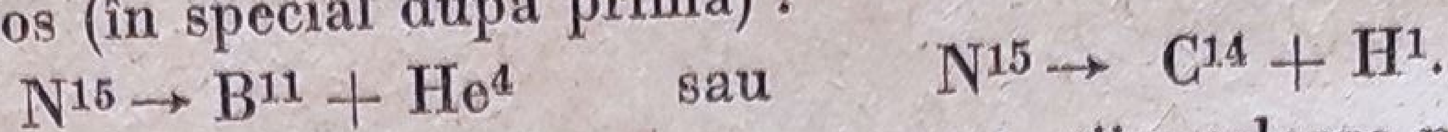
cu neutroni. Principial această reacție poate servi ca metodă sintetică pentru producerea hidrogenului greu.

Dintre multe alte reacții ale diferitelor nuclee cu neutroni să studiem drept exemplu procesul care, în prima sa fază se exprimă prin schema :



$$N^{14} + n \rightarrow N^{15}$$

Nucleele nestabile de N^{15} obţinute se desintegrează după una din schemele de mai jos (în special după prima) :



$$N^{15} \rightarrow B^{11} + He^4 \quad \text{sau} \quad N^{15} \rightarrow C^{14} + H^1.$$

Ambele desintegrări sunt tipice pentru reacţii nucleare produse prin acţiunea neutronilor rapizi, după ce neutronul este captat de nucleu, ultimul emite sau o particulă sau un proton. Din contra, captarea unui neutron lent este însoţită adesea numai de emiterea razei γ, formându-se în acelaşi timp un isotop mai greu al elementului iniţial. Astfel se comportă, spre exemplu, cadmiul, a cărui capacitate de a capta neutronii lenţi este foarte mare.

7. O mare întrebuinţare practică pentru *identificarea* neutronilor (în special a celor lenţi) o are următoarea reacţie nucleară, ce se produce foarte uşor :

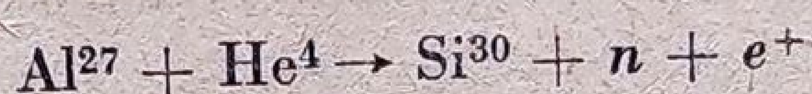


$$B^{10} + n \rightarrow Li^7 + \alpha.$$

Deoarece acest proces este exotermic (60 milioane kcal), nucleele ce se obţin au energii cinetice suficiente pentru a produce ionizarea moleculelor vecine. Dacă vom introduce în camera Wilson (III, § 2) sau ula contorul Geiger (§ 1, 5), o cantitate oarecare de BF_3, atunci conform reacţiei de mai sus ambele aparate devin capabile de a înregistra neutronii ce pătrund în ele.

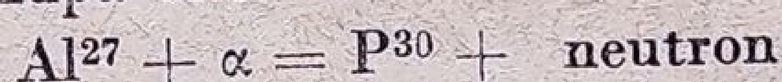
Insumând toate metodele enumerate în acest paragraf pentru a acţiona asupra nucleelor atomice, avem posibilitatea de a realiza transmutaţia tuturor elementelor. Totuşi, spre deosebire de transformările radioactive naturale, reacţiile nucleare descrise mai sus au loc atât timp, cât durează acţiunea din exterior. Puntea de trecere dintre aceste două feluri de desintegrări a fost făcută prin descoperirea radioactivităţii artificiale.

§ 5. **Radioactivitatea artificială**. Studiind în detaliu reacţia ce se produce după schema :



$$Al^{27} + He^4 \rightarrow Si^{30} + n + e^+$$

între Al şi particulele α ale poloniului, Curie şi Joliot (1934) au stabilit că, după îndepărtarea sursei de raze α, emiterea neutronilor sistează imediat. In schimb emisiunea scade conform curbei fig. 458, adică după legea transformărilor radioactive. De aici se deduce că, în realitate, reacţia de mai sus are loc în două faze : întâi după schema :



$$Al^{27} + \alpha = P^{30} + \text{neutron}$$

se formează un *isotop radioactiv al fosforului* („ radiofosfor ”), care apoi se desintegrează spontan după schema :



$$P^{30} = Si^{30} + \text{positron.}$$

Perioada de înjumătăţire pentru P^{30} a fost calculată la 3,25 minute.

In acest fel *descoperirea radioactivităţii artificiale* a demonstrat că în afară de desintegrarea α şi β mai poate exista un al treilea tip de desintegrare radioactivă *desintegrarea positronică*. Deoarece expulzarea positronului este însoţită de micşorarea cu o unitate a sarcinii pozitive a nucleului, conform legii de transmutaţie, în cazul dat, ar trebui ca produsul desintegrării să se deplaseze în sistemul periodic, cu o grupă spre *stânga* (fără a-şi schimba greutatea atomică).

După lucrările lui Curie şi Joliot s'au descoperit o serie de alte cazuri de manifestare a radioactivităţii artificiale. In momentul de faţă se cunosc cca

400 de isotopi radioactivi, ei fiind obținuți pentru toate elementele chimice stabile.

Perioadele de semidesintegrare ale „ radioelementelor ” artificiale sunt relativ mici — în majoritatea cazurilor de ordinul secundelor, minutelor, orelor sau zilelor. Numai în cazuri rare (Na^{22}, Cl^{36}, Fe^{55}, etc.), ele depășesc 1 an și în cazuri excepționale întâlnim radioisotopi (Be^{10}, C^{14}) cu perioada de semidesagregare de peste o mie de ani. De aceea amestecurile naturale de isotopi nu conțin „radioelemente”.

Pentru obținerea isotopilor radioactivi se recurge de obiceiu la bombardarea nucleelor atomice cu particule având sarcini electrice p, d, α sau neutroni. Câteodată acelaşi radioelement poate fi sintetizat pe mai multe căi. De exemplu, „radioazotul” N^{13} se formează după schema :



$$B^{10} + \alpha \rightarrow N^{13} + n \qquad C^{12} + d \rightarrow N^{13} + n$$
$$N^{14} + n \rightarrow N^{13} + 2\,n \qquad C^{12} + p \rightarrow N^{13} + \gamma$$

Transformarea radioactivă a acestui nucleu se face după schema :



$$N^{13} \rightarrow C^{13} + e^{+}$$

semiperioada de desintegrare fiind de zece minute.

In general la desintegrarea radioelementelor artificiale fenomenul este însoţit de emanarea unui electron sau positron. Regula este de obiceiu următoarea : Radioelementele relativ grele (în comparație cu greutatea atomică medie a elementului dat) emit electroni, iar cele relativ ușoare emit positroni. Adesea are loc o emisiune concomitentă de raze γ. Desintegrarea, atât de caracteristică pentru termenii seriilor radioactive naturale, este în cazul radioactivității artificiale o excepție rară. O altă caracteristică importantă a radioelementelor artificiale este faptul că ele se desintegrează *o singură dată* (adică trec direct dela starea radioactivă la produsul final neradioactiv).

1. Unele exemple tipice de transformări nucleare ce duc la formarea „radio elementelor” sunt date în tabela de mai jos (Hlopin, 1944) :

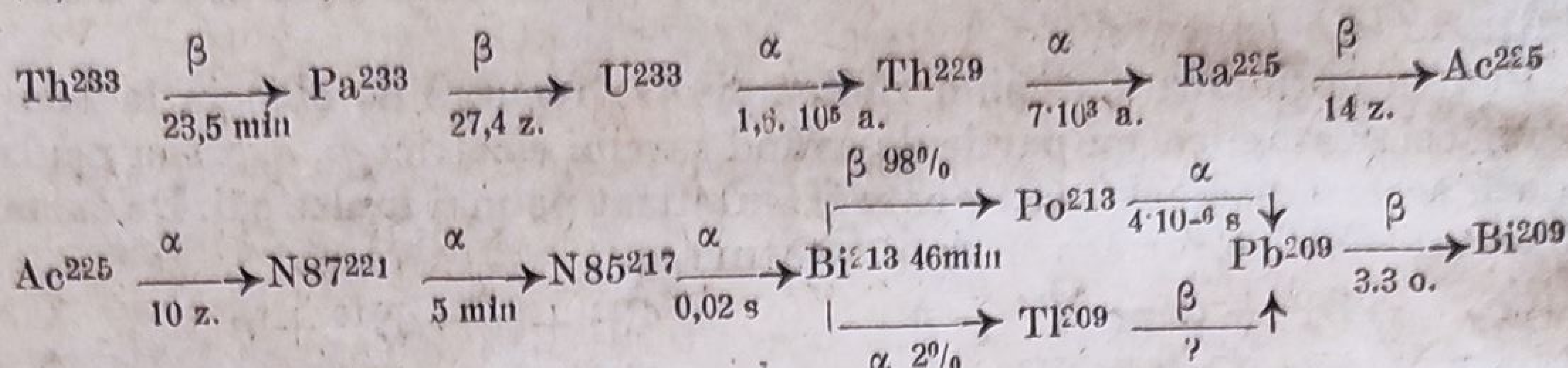
$Ni^{61} + p \rightarrow Cu^{61} + n$	$Cu^{61} \rightarrow Ni^{61} + e^{+}$	$T = 3.4$ ore
$Cr^{50} + p \rightarrow Mn^{51} + \gamma$	$Mn^{51} \rightarrow Cr^{51} + e^{+}$	$T = 46$ min
$N^{14} + p \rightarrow C^{11} + \alpha$	$C^{11} \rightarrow B^{11} + e^{+}$	$T = 21$ min
$Na^{23} + d \rightarrow Na^{24} + p$	$Na^{24} \rightarrow Mg^{24} + e^{-}$	$T = 14{,}8$ ore
$S^{32} + d \rightarrow P^{30} + \alpha$	$P^{30} \rightarrow Si^{30} + e^{+}$	$T = 3{,}25$ min
$Te^{128} + d \rightarrow J^{128} + 2n$	$J^{128} \rightarrow Xe^{128} + e^{-}$	$T = 25$ min
$Fe^{54} + \alpha \rightarrow Ni^{57} + n$	$Ni^{57} \rightarrow Co^{57} + e^{+}$	$T = 36$ ore
$Si^{29} + \alpha \rightarrow P^{32} + p$	$P^{32} \rightarrow S^{32} + e^{-}$	$T = 14{,}3$ zile
$S^{32} + \alpha \rightarrow Cl^{34} + d$	$Cl^{34} \rightarrow S^{34} + e^{+}$	$T = 33$ min
$Rh^{103} + n \rightarrow Rh^{104} + \gamma$	$Rh^{104} \rightarrow Pd^{104} + e^{-}$	$T = 44$ s
$Cr^{52} + n \rightarrow V^{52} + p$; $Mn^{55} + n \rightarrow V^{52} + \alpha$	$V^{52} \rightarrow Cr^{52} + e^{-}$	$T = 3{,}8$ min
$Br^{79} + n \rightarrow Br^{78} + 2n$	$Br^{78} \rightarrow Se^{78} + e^{+}$	$T = 6{,}3$ min

Reacțiile de ultimul tip se produc numai cu neutroni „ultrarapizi”.

In procesul bombardării materialului inițial cu unele particule sau altele, radioactivitatea crește treptat, atingând maximum de intensitate după un timp oarecare (timp, care este în funcție de perioada de desintegrare). Bombardarea ulterioară devine un nou sens, deoarece nu duce la mărirea cantității de „radioelement”.

2. In afară de procedeele de mai sus pentru transmutaţia „radioelementelor", la unele, trecerea nucleului în stare stabilă se produce prin *captarea K* (§ 4, 3). In legătură cu existenţa isomeriei nucleare (§ 3, 5), în majoritatea cazurilor, captarea *K* este numai unul din procedeele posibile pentru stabilizarea nucleului radioactiv dat. Totuşi V^{47} se transformă numai pe această cale (după schema $V^{47} + e^- \rightarrow Ti^{47} + \gamma$; $T = 600$ zile).

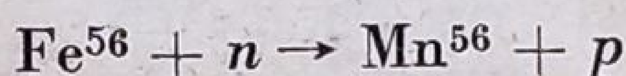
3. O excepţie interesantă dela regula generală de desintegrare unică artificială a radioelementelor o prezintă Th^{233} (care se obţine prin acţiunea neutronilor lenţi asupra Th^{232}) şi care dă naştere unei lungi serii radioactive.



Această serie nouă care se caracterizează prin greutăţi atomice $4n + 1$ (n fiind număr întreg) completează seriile toriului ($4n$), uraniului ($4n + 2$) şi actiniului ($4n+3$) cunoscute de mai înainte.

Obţinerea „radioelementelor" artificiale duce de obiceiu la formarea unor cantităţi infime, împrăştiate în întreaga masă a substanţei iniţiale. In legătură cu aceasta, un rol important în cercetarea radioactivităţii artificiale revine şi metodelor *chimice*. Numai cu ajutorul lor se poate ajunge în cazul de faţă la rezolvarea a două probleme esenţiale: stabilirea naturii substanţelor active şi separarea radioelementului în stare mai mult sau mai puţin „îmbogăţită".

Deoarece proprietăţile chimice al isotopilor sunt identice (§ 2), fiecare „radioelement" se comportă din punct de vedere chimic absolut la fel ca elementul respectiv obişnuit. Pe aceasta se bazează rezolvarea celor două probleme de mai sus. De exemplu, dacă o placă de fier, supusă în prealabil unui bombardament de neutroni, este disolvată în acid azotic, adăugându-se în soluţie puţină sare de mangan şi apoi tratându-se soluţia cu un oxidant corespunzător ($KClO_3$), va precipita MnO_2, iar fierul va rămâne în soluţie. Studiul fracţionat al soluţiei şi precipitatului arată că radioactivitatea este concentrată în ultimul, deci că „exponentul" ei este radiomanganul. De aici decurge în primul rând însăşi schema transformării nucleare:



$$Fe^{56} + n \rightarrow Mn^{56} + p$$

In acelaşi timp, „radiomanganul" obţinut (desintegrarea β, $T = 2{,}6$ ore) este concentrat într'o cantitate relativ mică, în sediment de MnO_2.

Pe de altă parte, identitatea proprietăţilor chimice ale isotopilor permite să se obţină cu ajutorul „radioelementelor" rezolvarea directă şi concludentă pentru multe probleme importante ale chimiei şi biologiei. Intr'adevăr, înlocuirea parţială a unui element obişnuit într'un compus sau altul prin isotopul său radioactiv nu schimbă proprietăţile chimice ale compusului, însă ultimul devine radioactiv. Toate transformările ulterioare ale compusului dat (mai exact, ale atomului radioactiv pe care îl conţine) pot fi urmărite cu ajutorul unor procedee extrem de sensibile de stabilire a radioactivităţii. După cum s'a arătat mai sus, isotopii radioactivi artificiali au fost obţinuţi pentru toate

elementele şi prin aceasta „determinarea" radioactivă a devenit principial o metodă universală de cercetare experimentală a problemelor chimiei.

4. Cercetări de felul acesta au şi fost în parte făcute. De exemplu, cu ajutorul „radiosulfului" S^{35}, care este caracterizat printr'o desintegrare β relativ lentă (T = 88 zile), s'a demonstrat direct neechivalenţa sulfului în ionul de sulfit, existenţa unei depline luminozităţi în ionul de sulfat etc. Tot astfel s'a demonstrat direct existenţa schimbului de ioni dintre componenţii complecşilor platinei (Gruenberg şi Filinov, 1939).

In lucrările prin metoda de determinare radioactivă a halogenilor, se folosesc de obiceiu isotopii Cl^{38} (T = 37 minute), Br^{82} (T = 34 ore) şi J^{131} (T = 8 zile), caracterizaţi prin desintegrări β. S'a stabilit, de exemplu, că în soluţii apoase schimbul dintre halogenii liberi şi ionii halogenilor corespunzători se produce de fapt instantaneu. Nici unii, nici alţii nu înlocuesc în soluţii apoase şi în condiţii normale alchilii halogenaţi, însă un asemenea schimb are loc în alţi solvenţi cu alcool, acetonă, etc. Schimbul între brom şi $AlBr_3$ se produce repede; numai în cazul bromurilor alchilice se produce şi mai lent, când bromul este asociat la un inel benzenic. In toate cazurile de substituiri isotopice între atomi, acestea se produc ca reacţii de ordinul unu.

Cu ajutorul C^{11} (desintegrarea e^+, T = 21 minute) s'a stabilit că schimbul de C între CO şi CO_2 nu se produce nici la 200°. De asemenea, la temperaturi relativ scăzute, nu se produce schimbul dintre sulful din SO_2 şi SO_3, atunci când ele sunt în stare gazoasă. Fosfaţii, în soluţii apoase nu-şi substitue atomi de P cu cei ai fosfiţilor sau hipofosfiţilor, iar arseniaţii nu-şi schimbă atomii de As cu arseniţii. Dimpotrivă, schimbul de Mn dintre manganaţi şi permanganaţi se produce foarte repede. După toate probabilităţile, procesul se desfăşoară aici nu prin schimbul de atomi, ci în realitate, prin schimbul de electroni. Existenţa acestor schimburi extrem de rapide a fost stabilită îndeosebi cu ajutorul Fe^{59} (β desintegrare, T = 47 zile) pentru amestecurile de ioni $Fe^{\cdot\cdot}$ şi $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ în mediu puternic acid.



Fig. 474. — Radiofotografia unei crengi de pătlăgică roşie.

Pentru prima dată metoda determinării radioactive a fost aplicată spre a se dovedi cu ajutorul isotopului radioactiv natural al bismutului — ThC — existenţa compusului BiH_3 (Panet, 1918). Această metodă, poate fi cu succes folosită pentru măsurarea tensiunii vaporilor substanţelor puţin volatile, pentru determinarea solubilităţii compuşilor greu solubili ori absorpţia unor cantităţi mici de gaze de către corpurile solide, etc. Cu ajutorul ei se poate mai ales uşor controla deplinătatea sedimentării şi separării în chimia analitică etc.

5. Radioelementele încep să capete aplicaţii foarte importante în *biologie*, deoarece ele înlesnesc foarte mult cercetarea schimburilor din organisme. De exemplu dacă se disolvă sarea de bucătărie în apa care conţine un adaos de „radionatriu" Na^{24}, iar soluţia este băută de cineva a cărui mână este pusă pe un contor Geiger (§ 1, 5), acesta va înregistra chiar peste câteva minute fenomene radioactive, ceea ce dovedeşte că ionii $Na^{\cdot}$, după ce trec în aparatul digestiv, trec de aici imediat în sânge, răspândindu-se astfel în toate părţile corpului. Analog s'a stabilit că ionii halogenilor trec în sânge tot atât de repede, în timp ce ionii $K^{\cdot}$ trec cam de două ori mai încet. Experienţele cu „radiofosforul" P^{32} (β desintegrare, T = 14,3 zile), au demonstrat că organismele vii asimilează bine din tubul digestiv fosfaţii anorganici. In fig. 474 se vede fotografia unei ramuri de pătlăgică roşie făcută în întuneric cu ajutorul radiaţiilor P^{32} (după 36 de ore dela introducerea ei în soluţia nutritivă) şi demonstrează practic distribuirea fosfaţilor în diferitele părţi ale plantei.

Cu ajutorul „radioazotului" N^{13} s'a demonstrat că în procesul lui de creştere, orzul este capabil să fixeze cantităţi mici de azot liber. Folosind „radiocarbonul" s'a stabilit că bacteriile metalice produc CH_4 pe calea reducerii complete a CO_2 şi nu prin descompunerea substanţelor organice. Această cercetare s'a efectuat folosind un isotop C^{11} cu viaţă foarte scurtă (desintegrare e^+, T = 21 minute). Posibilităţi mai largi pentru cercetări biologice prezintă isotopul C^{14}, care se caracterizează prin desintegrare β şi T = 5000 ani.

Radionatriul Na^{24} (desagregare β, T = 14,8 ore), care se obţine uşor prin bombar-

darea sării de bucătărie cu deutroni, tinde să înlocuiască total substanțele radioactive naturale în tratarea cancerului, etc. Datorită desintegrării sale rapide (prin transformare în Mg^{24} neradioactive) el poate fi introdus direct în organism fără pericolul de a exercita o acțiune vătămătoare prelungită. Un mare interes îl prezintă din acest punct de vedere isotopii radioactivi ai elementelor pe care le asimilează de predilecție unele părți ale organismului. Se cunosc încercări încununate de succes pentru folosirea în medicină a unor asemenea radioelemente. De exemplu, s'a stabilit că la leucocemie (o desvoltare malignă a aparatului sanguin) radiofosforul introdus în organism este oprit aproape în întregime de celulele inflamate și produce resorbirea inflamației. Deoarece celulele cancerului absorb mai mult bismut decât cele sănătoase, principial este posibil în tratamentul cancerului folosirea „radiobismutului" Bi^{10} (desintegrarea β, $T = 5$ zile).

6. Având în vedere marea răspândire a compușilor hidrogenați, este foarte posibil ca isotopul său H^3, care se formează prin bombardarea apei grele cu deutroni după schema :



$$H_2 + d \rightarrow H^3 + p$$

să aibă o mare însemnătate pentru întrebuințarea metodei de determinare radioactivă, în chimie și biologie. Acest isotop (așa numitul tritium, cu simbolul T) suferă o transformare radioactivă după reacția $H^3 \rightarrow He^3 + \beta$ și se caracterizează printr'o perioadă de înjumătățire egală cu cca 30 ani, adică are o longevitate relativ mare.

7. Dimpotrivă, la un alt element foarte important pentru chimie și biologie — oxigenul — se cunosc isotopi cu o longevitate redusă. Semiperioada de desintegrare O^{15} (desintegrarea $e+$) este de numai 126 s, iar la O^{19} (desintegrarea β) de numai 31 s.

8. In general existența celor trei isotopi stabili ai oxigenului (O^{16}, O^{17}, O^{18}) precum și existența isotopiei la hidrogen (H^1, D, T) dă posibilitatea să se producă molecule de apă de compoziție foarte variabilă. Dintre ele apa „supergrea" $H_2{}^3O^{18}$ se caracterizează ipotetic prin următoarele constante : temperatură de topire 9°, temperatură de fierbere 104°, greutatea specifică 1,33 (Fritzman, 1937).

Foarte interesantă și deosebit de importantă pentru realizările generale este în chimie sinteza isotopilor radioactivi ai elementelor Nr. 43, 61 și 85, necunoscute în stare stabilă. Deși cantitățile produse nu puteau fi nici cântărite, s'a reușit totuși să se stabilească faptul că elementul Nr. 43 este din punct de vedere chimic foarte apropiat de analogul lui mai greu, reniul, în timp ce elementul Nr. 85 se deosebește radical de iod și în general seamănă mai curând cu vecinii lui cei mai apropiați din perioada poloniu-bismut.

9. Insuși faptul că până în prezent nu s'au găsit formele stabile al elementelor Nr. 43 și 61 concordă perfect cu *regula lui Mattauch* (1934), conform căreia *nu pot exista două elemente stabile isobare, ale căror sarcini nucleare să difere numai printr'o unitate.* Deși se cunosc mai multe excepții dela această regulă (Cd^{113} și In^{113}, In^{115} și Sn^{115}, Sb^{123} și Te^{123}, Re^{187} și Os^{187}, totuși în totalitatea cazurilor ea exprimă o normă destul de generală.

Vecinii elementului Nr. 43 (Mo și Ru) au în general toți isotopi stabili, a căror masă diferă consecutiv cu o unitate în intervalul 94···102, iar la vecinii elementului Nr. 61 (Nd și Sm) în intervalul 144···150. Deoarece greutățile atomice ale ambelor elemente ar trebui să fie indiscutabil cuprinse în interiorul intervalelor de mai sus, conform regulei lui Mattauch, trebue să ne așteptăm ca în natură să nu existe forme stabile ale acestor elemente.

Un pronostic în ceea ce privește elementele Nr. 85 și 87 nu se poate face, deoarece vecinii lor sunt radioactivi. Insă chiar acest fapt în sine pledează împotriva existenței isotopilor stabili și pentru aceste două elemente.

10. Elementul Nr. 43 (Perrier și Segré, 1937) poate fi obținut bombardând molibdenul cu deutroni, fapt în urma căruia se formează cel puțin 5 isotopi radioactivi, ce se caracterizează printr'o perioadă de semidesagregare de ordinul orelor și zilelor. El dă un peroxid care, încălzit, devine volatil, precipită ușor prin electroliză, iar cu hidrogen sulfurat precipită de asemenea și din soluții alcaline și slab acide. In general elementul Nr. 43 este din punct de vedere al proprietăților chimice mult mai apropiat de reniu decât de mangan. Recent s'a propus pentru el denumirea de *tehnițiu* (Tc).

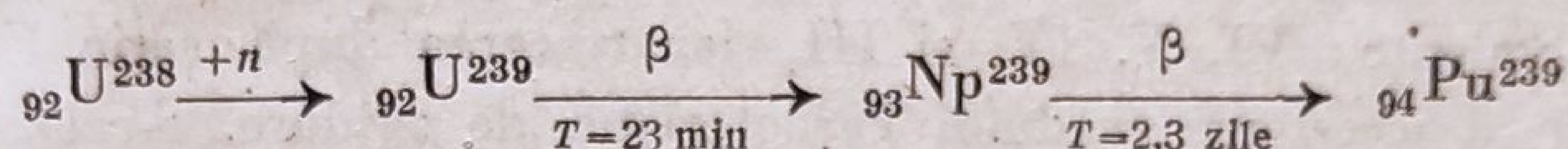
11. Elementul Nr. 61 (Pool și Kwill,1938) se obține sub formă de isotopi cu perioada de semidesagregare de circa 200 zile, bombardându-se praseodiul cu particule α. El n'a

fost încă studiat din punct de vedere chimic, însă proprietățile lui sunt indiscutabil cuprinse între acelea ale Nd și Sm. Pentru acest element recent a fost propus numele de *cycloniu* (Cy).

12. Elementul Nr. 85 (Korson, Mackenzie și Segré, 1940), se produce bombardând bismutul metalic cu particule extrem de rapide, iar apoi se poate separa prin distilare în vid. Perioada de semidesagregare a isotopului 85^{211} este de 7,5 ore, iar desagregarea în sine se produce în două feluri : prin emiterea pariculei α și formarea Bi, sau prin captarea K, trecând în Po^{211} (AcC′).

Elementul Nr. 85 împreună cu iodul nu se precipită prin acțiunea $AgNO_3$, ci se extrage parțial din soluții apoase cu ajutorul tetraclorurii de carbon, însă analog iodului el se concentrează în tiroida organismelor animale. Capacitatea lui de a forma o hidrură volatilă n'a fost deocamdată concludent dovedită. Intr'un mediu puternic acidulat, el precipită cu ajutorul hidrogenului sulfurat, iar prin acțiunea $(NH_4)_2S$ nu trece din nou în soluție. Clorura de plumb separă din soluție elementul Nr. 85 dintr'un mediu acid (nu însă cu staniți în alcali). De asemenea poate fi precipitat și pe cale electrolitică. Rezultatele cercetărilor asupra reacțiilor elementului Nr. 85 demonstrează că acesta și-a pierdut în mare măsură analogia lui cu halogenii. Pentru acest element s'a propus recent denumirea de *astatiniu* (At).

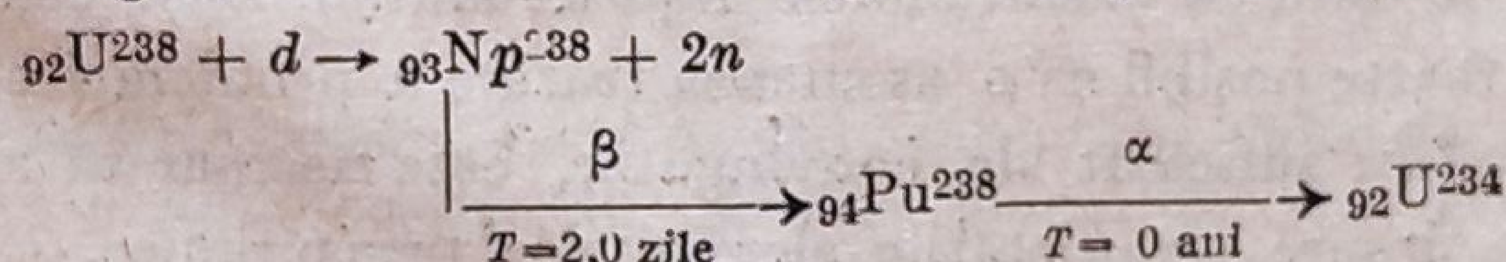
O importanță colosală o are sinteza elementelor *transuranice*, adică a elementelor ce ocupă în sistemul periodic locurile cu numerele 93 și mai mari. Acționând asupra U^{238}, cu neutroni lenți, se formează isotopul radioactiv U^{239}, care prin desagregare duce la apariția primilor doi termeni din seria transuranică a *neptuniului* (Np) și *plutoniului* (Pu), după schema (Macmillan și Abelson, 1940, Siborg și colaboratorii, 1941) :



$${}_{92}U^{238} \xrightarrow{+n} {}_{92}U^{239} \xrightarrow[T=23\ \text{min}]{\beta} {}_{93}Np^{239} \xrightarrow[T=2,3\ \text{zile}]{\beta} {}_{94}Pu^{239}$$

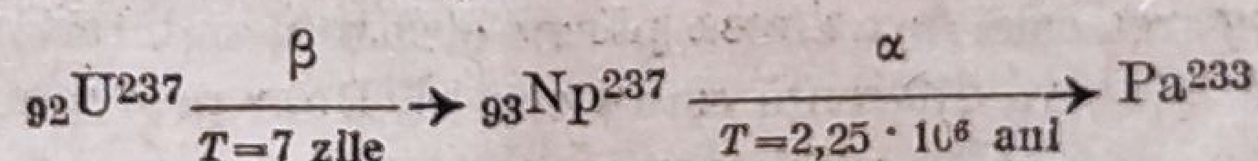
Pu^{239} format astfel se caracterizează prin desagregarea α (trecând în actinouraniu — ${}_{92}U^{235}$) și o perioadă de semidesagregare de cca 24 000 ani. Două din elementele transuranice — *americium* (Am) și *curium* (Cm) au fost obținute în urma bombardării U^{238} și Pu^{239} cu particule α extrem de rapide (Siburg și colaboratorii, 1944).

13. Prin bombardarea U^{238} cu neutroni s'a reușit să se realizeze și o altă schemă, principial analoagă cu cele mai sus arătate, pentru obținerea neptuniului și a plutoniului :



$${}_{92}U^{238} + d \rightarrow {}_{93}Np^{238} + 2n$$
$${}_{93}Np^{238} \xrightarrow[T=2,0\ \text{zile}]{\beta} {}_{94}Pu^{238} \xrightarrow[T=\ 0\ \text{ani}]{\alpha} {}_{92}U^{234}$$

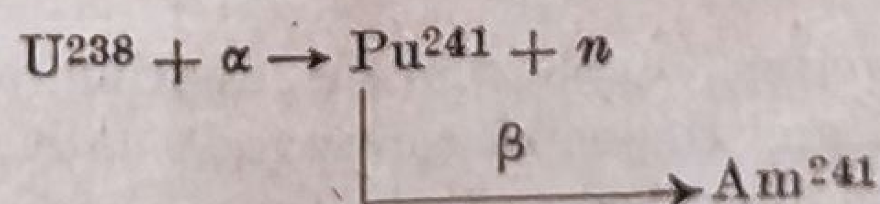
Pentru neptuniu se cunoaște isotopul Np^{237}, care face parte din seria radioactivă al cărei prim termen este U^{237}, care se formează după schema : $U^{238} + n \rightarrow U^{237} + 2n$. Transformările următoare, producându-se după schema :



$${}_{92}U^{237} \xrightarrow[T=7\ \text{zile}]{\beta} {}_{93}Np^{237} \xrightarrow[T=2,25\cdot 10^6\ \text{ani}]{\alpha} Pa^{233}$$

Pa^{233} ce se obține, se include apoi în desintegrarea radioactivă artificială a seriei Th^{233} (vezi 3).

14. Procesul formării *americiului* decurge după schema :



$$U^{238} + \alpha \rightarrow Pu^{241} + n$$
$$Pu^{241} \xrightarrow{\beta} Am^{241}$$

Isotopul Am^{241} (desintegrarea α, $T = 500$ ani) se transformă treptat în Np^{237}.

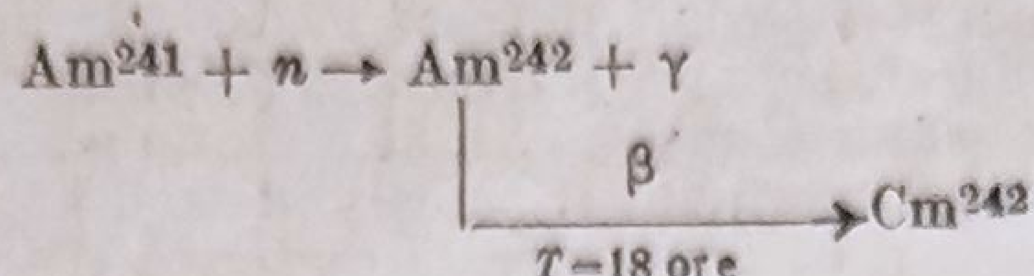
Pentru *curium* se cunosc doi isotopi, Cm^{242} (desagregarea α, $T = 5$ luni) şi Cm^{240} (desagregarea α, $T = 1$ lună), care se formează după schema:



$$Pu^{239} + \alpha \rightarrow Cm^{242} + n \qquad Pu^{239} + \alpha \rightarrow Cm^{240} + 3n$$

Probabilitatea relativă a celei de a doua reacţii creşte pe măsura creşterii energiei particulelor α.

Este posibilă de asemenea şi o altă cale pentru formarea Cm^{242} şi anume trecând prin isotopul Am^{242}:



Produsele desagregării Cm^{242} şi Cm^{240} sunt Pu^{238}, respectiv Pu^{236}. Caracteristicele radioactive ale celui de al doilea isotop nu se cunosc deocamdată.

Datele referitoare la proprietăţile *chimice* ale elementelor transuranice sunt deocamdată cunoscute numai în linii foarte generale. Neptuniul şi plutoniul nu manifestă asemănări corespunzătoare reniului şi osmiului, ci seamănă mai mult cu uraniul. Pentru ambele elemente (ca şi pentru uraniu) s'au stabilit următoarele valenţe: VI, V, IV şi III, iar trecerea după seria U—Np—Pu este legată de descreşterea gradului caracteristic de oxidare. Aceeaşi tendinţă continuă să se manifeste trecând şi mai departe la Am şi Cm. Ultimul, în compuşii lui, este probabil numai trivalent.

Aceste particularităţi ale comportării chimice ale elementelor transuranice pun la ordinea zilei problema revizuirii distribuirii obişnuite a elementelor în **7** perioade, după grupele sistemului periodic. După Villard (1942), toriul şi toate elementele ce-i urmează, trebue considerate „actinide", stând în acelaşi mod faţă de actiniu ca şi lantanidele faţă de lantan. Deşi, conform datelor de mai sus, este foarte posibil ca o asemenea tratare a problemei să fie justă, totuşi, spre a o justifica suficient de convingător, este necesar să avem informaţii mai detaliate despre proprietăţile elementelor transuranice.

15. Probabilitatea existenţei în perioada a **7**-a a unei grupe analoage lantanidelor, caracterizate prin adăugarea celei de a cincea pături electronice (interioare) a fost prevăzută de Bohr încă din 1922. Singura diferenţă este aceea că Bohr presupunea că această grupă a „uranidelor" va cuprinde şi elementele transuranice. Un punct de vedere asemănător, care menţinea distribuirea obişnuită a elementelor grupei a 7-a, a fost expus în ultimul timp. Nu trebue socotită ca imposibilă şi ipoteza tratării acestor elemente ca „toride" sau „protoactinide".

Din punctul de vedere „actinic" expus mai sus, distribuirea electronilor pe păturile periferice ale atomilor celor mai grei trebue să corespundă datelor din tabela de mai jos. Precum se vede din aceasta, începând cu toriul, se completează consecutiv subgrupa $5f$, în timp ce subgrupele $6d$ şi $7s$ rămân invariabile.

Distribuirea probabilă a electronilor periferici în atomii elementelor perioadei a 7-a

Stratul		O				P			Q
n		5				6			7
l		0	1	2	3	0	1	2	0
Subgrupa		5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
87	—	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	6	10	1	2	6	1	2
91	Pa	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	6	10	5	2	6	1	2
95	Am	2	6	10	6	2	6	1	2
96	Cm	2	6	10	7	2	6	1	2

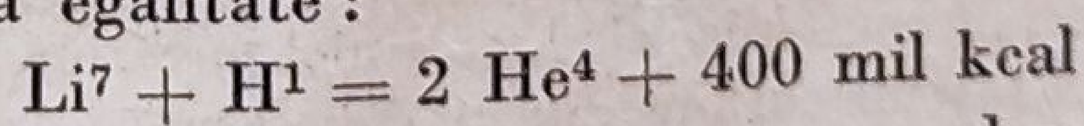
Nivelele energetice ale acestor trei subgrupe trebue să fie foarte apropiate unele de altele (fig. 131) și mult superioare subgrupelor analoage din perioadele precedente. Astfel se poate demonstra nivelul maxim real de valență, mult mai ridicat, atins de primele „actinide" în comparație cu lantanidele (Ce^{IV}). Ulterior valența scade din nou, datorită stabilizării subgrupei 5f pe măsură ce se acumulează electronii (și crește corespunzător sarcina pozitivă a nucleului). Este interesant că hexavalența maximă a elementelor transuraniene să fie într'o oarecare măsură justificată și teoretic.

16. In legătură cu obținerea seriei elementelor transuranice, se pune natural și problema posibilității sintezei lor ulterioare. Conform calculelor lui Bohr și Wheeler (1939), stabilitatea nucleelor atomice grele scade pe măsura creșterii raportului Z^2/A, Z fiind sarcina nucleului, iar A masa lui. Valoarea critică a acestui raport, la care nucleul devine absolut nestabil, este 40, corespunzând aproximativ elementului cu numărul atomic 100. Astfel se trasează teoretic imposibilitatea unor elemente cu numărul atomic mai mare.

Precum se vede din cele de mai sus, studiul transformărilor nucleare ale uraniului și ale elementelor ce-i succed are o importanță deosebită nu numai pentru ele, dar și din punct de vedere al legii periodicității în ansamblul ei. Acest studiu mai prezintă încă o latură de o valoare incomparabilă pentru progresul uman, deoarece datorită cercetărilor făcute s'a dovedit posibilă obținerea primei soluții de întrebuințare practică a energiei din interiorul atomului.

§ 6. **Energia nucleară**. Studiul radioactivității naturale a demonstrat că reacțiile nucleare sunt însoțite de colosale manifestări energetice. Astfel energia totală a transformării unui gram de radiu în plumb este echivalentă cu energia obținută prin arderea a $^1/_2$ tonă de cărbune de pământ. Totuși, fără să mai vorbim de costul radiului, această energie nu poate fi folosită practic datorită desintegrării lui extrem de lente.

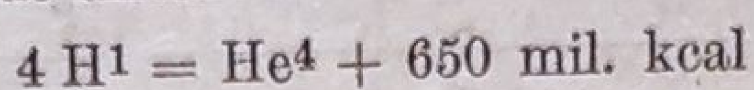
In decursul lucrărilor de cercetare a transformărilor artificiale ale elementelor s'au descoperit o serie de reacții ce se produc cu punerea în libertate a unor mari cantități de energie. De exemplu bombardării cu protoni a litiului îi corespunde următoarea egalitate :



$$Li^7 + H^1 = 2\ He^4 + 400 \text{ mil kcal}$$

Astfel transformarea a 7 g de Li este echivalentă cu arderea a cca 50 t de cărbuni de pământ. Totuși atât aici cât și în alte reacții asemănătoare transformarea se realizează în realitate așa de rar (aproximativ cu o particulă la un milion), încât din punct de vedere energetic ea nu prezintă conveniență.

1. Perspectivele cele mai atrăgătoare în ceea ce privește energia le deschide stăpânirea tehnică a procesului de sinteză a heliului din hidrogen după schema :



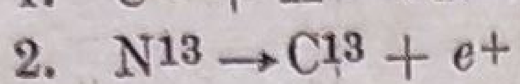
$$4\,H^1 = He^4 + 650 \text{ mil. kcal}$$

In acest caz fiecare gram de hidrogen poate înlocui 20 t cărbuni de pământ.

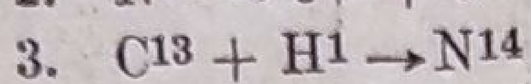
2. După Bete (1939) energia solară provine principial tocmai din această sinteză (soarele radiază $2{,}5 \cdot 10^{30}$ kcal pe an). Totuși acest proces nu se produce direct după schema de mai sus, ci prin următoarele reacții nucleare intermediare :



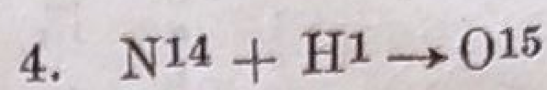
1. $C^{12} + H^1 \rightarrow N^{13}$



2. $N^{13} \rightarrow C^{13} + e^+$



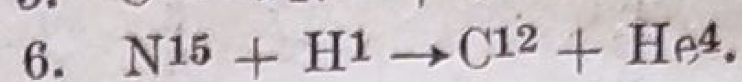
3. $C^{13} + H^1 \rightarrow N^{14}$



4. $N^{14} + H^1 \rightarrow O^{15}$



5. $O^{15} \rightarrow N^{15} + e^+$



6. $N^{15} + H^1 \rightarrow C^{12} + He^4$.

Plecând dela datele spectrale s'a calculat că masa soarelui ar conține suficient hidrogen, spre a menține energia radiațiilor lui la nivelul celor de azi, încă 35 miliarde de ani.

3. Totuși acele zeci sau sute de miliarde de ani pentru care un astru poate avea asigurată energia radiațiilor prin reacțiile de sinteză naturală ale elementelor, sunt numai o etapă din istoria lui. Teoria modernă a evoluției aștrilor cere pentru evaluarea existenței lor medii valori de *bilioane* (adică mii de miliarde de ani). Conform aceleiași teorii, bazate pe date astronomice, evoluția aștrilor începând cu primii „giganți" desprinși din nebuloase (fig. 475), cu temperaturi ce ajungeau la suprafață până la 30 000° și sfârșind cu „piticii" de felul soarelui nostru (cu temperaturi la suprafață de numai 6000°) a fost strâns legată de o permanentă și foarte importantă micșorare a masei lor. Aceasta este determinată de punerea în libertate a unor colosale cantități de energie, evaluate numeric cu ajutorul ecuației lui Einstein. De exemplu, masa soarelui scade anual cu cca 120 bilioane tone.

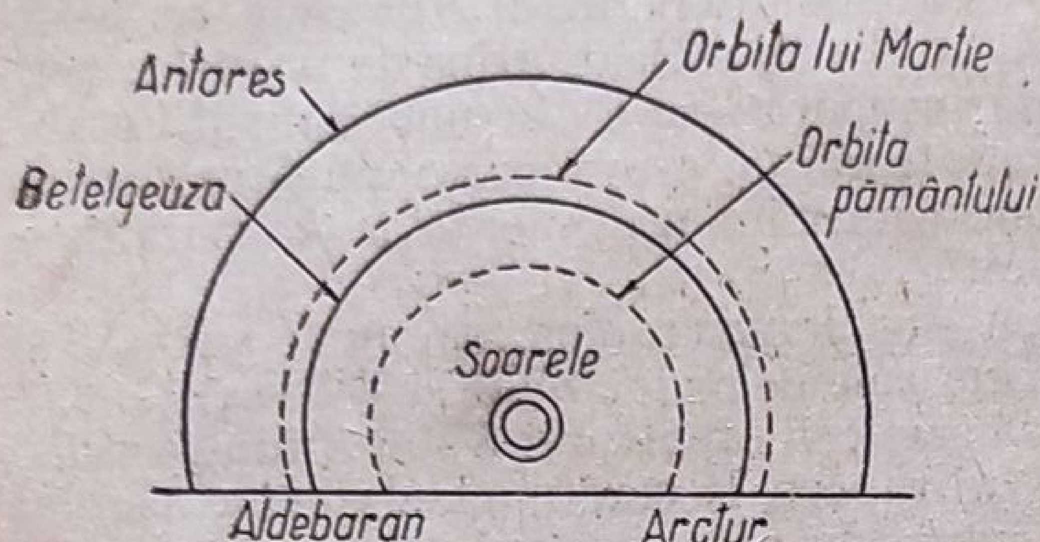


Fig. 475. — Mărimi comparative ale unor stele.

Singurul proces ce poate fi conceput și care prin desfășurarea lui poate să asigure stelelor energiile în exces necesare lungii lor existențe constă în distrugerea totală a particulelor elementare. Conform ecuației lui Einstein o astfel de transformare a unui gram de orice substanță adusă până la starea de materie imponderabilă, ar urma să fie însoțită de o eliberare de energie echivalentă arderii a trei mii tone de cărbuni de pământ.

4. Unii savanți privesc din acest punct de vedere problema apariției *razelor cosmice primare*. Se presupune că ele iau naștere din spațiul interplanetar prin transformarea spontană și totală a rarilor atomi întâlniți acolo (în special H, He, C, N, O și Si), din care se produc vapori dotați cu rezerve colosale de energie : electron-positron (§ 3, 1). Acest punct de vedere este justificat mai ales prin faptul că energia razelor cosmice dure, determinată experimental din punctul de vedere al ordinului de mărimi, concordă cu aceea determinată de ecuația lui Einstein. Totuși o serie de alte date pledează pentru ipoteza că bazele constitutive ale razelor cosmice primare nu sunt nici electronii nici positronii, ci *protonii*.



Fig. 476. — Scindarea nucleului de uraniu.

5. Prin acțiunea razelor cosmice foarte dure asupra nucleelor atomice se pot determina probabil nu numai „torenți" (§ 3), ci câteodată și desintegrarea totală a nucleului, care se desface în particulele componente elementare — protoni și neutroni. Desagregarea nucleelor de azot, conform acestui tip, a fost propusă pentru explicarea unui conținut mare de neutroni în stratosferă. Recent o astfel de desagregare a atomilor de Ag și Br a fost fixată pe straturi groase de emulsie fotografică, supusă acțiunii razelor cosmice (Jdanov, 1945).

Generalizarea rezultatelor experienţelor, pentru toate cazurile de transformare a elementelor, în sensul celor de mai sus, duce la concluzia că din punct de vedere energetic este utilizabilă numai o reacţie nucleară, care odată începută va continua apoi dela sine (aşa cum continuă să ardă un combustibil odată aprins). Perspective reale în acest sens au apărut numai datorită descoperirii unui tip nou de desintegrare nucleară.

In teoria nucleelor atomice se foloseşte adesea ca model de nucleu *o picătură de lichid cu sarcină electrică*. Calculul unui asemenea sistem demonstrează că în cazul când sarcina picăturii creşte suficient, *devine probabilă scindarea ei în două sau mai multe părţi echivalente ca mărimi*.

Pentru prima oară diviziunea nucleelor atomice a fost descoperită prin cercetarea acţiunii neutronilor asupra uraniului (Han şi Strassman, 1939). Aproape în acelaşi timp s'a constatat că nucleele uraniului se pot scinda şi spontan (Petriac şi Flerov), însă o astfel de diviziune se realizează foarte rar, semiperioada de desintegrare fiind $5 \cdot 10^{16}$ ani. In fig. 476 este cuprinsă o fotografie luată în camera Wilson şi care reprezintă două urme dirijate în sens opus, ce ies din stratul de colodiu acoperit cu un strat de UO_3. Aceste urme aparţin nucleelor „sfărâmate" apărute în urma scindării nucleului de uraniu.

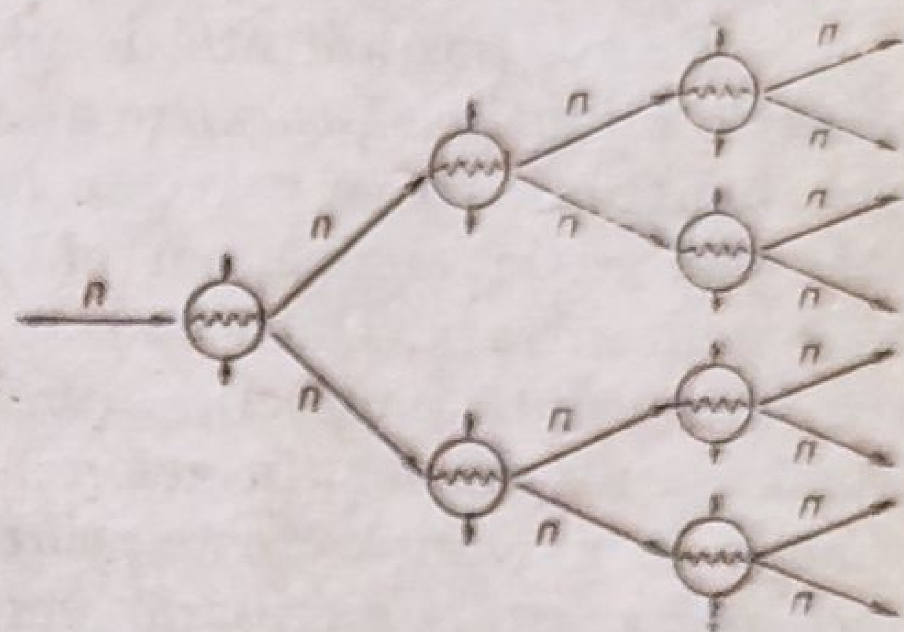


Fig. 477. — Schema ideală a diviziunii „avalanşă" U^{235}.

6. Natura chimică a nucleelor „sfărâmate" poate diferi, însă suma numerelor lor atomice este egală cu numărul uraniului. De obiceiu unul din ele este mult mai greu decât celelalte. Combinaţii caracteristice sunt Ba + Kr, Cs + Rb, La + Br, Xe + Sr, etc.

Asemenea nuclee „sfărâmate" conţin mai mulţi neutroni decât ar corespunde isotopilor stabili ai aceluiaşi element (de exemplu isotopii cei mai grei ai bariului şi kriptonului au masele 138 şi 86, ceea ce, însumat, dă numai 224). In legătură cu acest fapt, fiecare din ei suferă o serie consecutivă de transformări β, formând în faza finală un isotop stabil al elementului respectiv, cu număr atomic mai mare. In acest fel, scindarea nucleului atomic este în legătură cu radioactivitatea artificială, iar „radioelementele' ce se formează se caracterizează prin semiperioadele de desintegrare ce variază dela fracţiuni de secundă până la un an şi mai mult.

Ambii isotopi ai uraniului — U^{238} şi U^{235} — se comportă foarte diferit faţă de neutroni. Deşi nucleul primului dintre ei este capabil de a se scinda sub acţiunea neutronilor rapizi, totuşi pentru ele este mult mai caracteristică *captarea* neutronului şi trecerea în U^{239}. Analog se comportă Th şi Pa. Din contră, sub acţiunea neutronului, nucleul U^{235} se scindează (neutronii lenţi fiind în acest caz cei mai efectivi).

Este foarte important faptul că scindarea nucleelor de U^{235} este însoţită de o *emisiune* de neutroni (în medie câte doi de fiecare scindare), care la rândul lor pot determina scindarea nucleelor vecine de U^{235}. Astfel devine principial posibilă nu numai o continuare spontană a reacţiei odată începută, ci şi *autoaccelerarea ei* continuă (sub formă de *avalanşă*, fig. 477).

Scindarea nucleelor de U^{235} este însoţită de pierderea aproximativă a 0,1% din masă şi de eliberarea unei enorme cantităţi de energie, cca 20 mil. kcal

pentru fiecare gram de uraniu transformat. Un astfel de efect energetic este aproximativ egal celui produs de explozia a 20 tone dintr'un explosiv oarecare. Din această comparaţie, combinată cu posibilitatea principială de autoaccelerare continuă a procesului de scindare, a izvorît direct ideea „*bombei atomice*". După cum se ştie, această problemă a fost rezolvată în decursul celui de al doilea război mondial, însă cercetările referitoare au fost deocamdată publicate numai sub forma unor date foarte generale[1]).

Pentru a se obţine efectul de explozie este necesar să se asigure o propagare suficient de rapidă a procesului de desintegrare în întreaga masă a substanţei explozive. Aplicând acest principiu la bomba atomică înseamnă că pentru o astfel de desintegrare este nevoie să se folosească pe cât posibil fiecare neutron. Cu alte cuvinte trebue redusă la minimum (din punct de vedere al exploziei) pierderea inutilă de neutroni, prin simpla lor captare sau ieşire din sistemul în reacţie, fără ca ei să fi acţionat asupra nucleelor.

Prima posibilitate de pierdere poate fi înlăturată sau suficient micşorată printr'o minuţioasă *curăţire* a „materialului exploziv" de atomii capabili să capteze neutroni. In ce priveşte ieşirea din sistemul în reacţie ea devine probabil cu atât mai puţin sigură, cu cât însăşi *masa* „materialului exploziv" este mai compact concentrată. Dacă ea este mai mică decât o oarecare valoare critică (pentru forma dată bombei), atunci se pierd inutil prea mulţi neutroni şi reacţia în avalanşă nu are loc, în genere. Dacă masa se apropie de valoarea critică, atunci reacţia în avalanşă creşte relativ lent, iar bomba se desface fără explozie. Dacă însă masa este superioară valorii critice, avalanşa creşte instantaneu (într'un timp de ordinul 10^{-6} s) şi explozia se produce. Din cele expuse mai sus rezultă că ultima nu va avea loc în două părţi separate ale „materialului exploziv", masa fiecăreia dintre ele fiind ceva mai mare decât jumătate din acea critică. Dimpotrivă, dacă ambele părţi se vor uni foarte repede, explozia se va produce instantaneu (deoarece neutronii necesari declanşării avalanşei există permanent datorită scindării spontane). Tocmai pe acest principiu se şi bazează determinarea exploziei bombei atomice: se produce o lansare — sub formă de proiectil — a unei părţi asupra celeilalte, care joacă rolul obiectivului.

Intre cele două variante de bombă atomică practic realizate, în prima, U^{235} a fost folosit ca „material explosiv". Uraniul natural conţine acest isotop în proporţie de numai 0,7%, iar U^{238}, care predomină cantitativ în minereu, se caracterizează prin tendinţa lui netă de a capta neutronii. Problema extrem de grea a separării cantităţilor relativ mari de U^{235} a fost principial rezolvată prin construirea unui separator electromagnetic special, denumit *calotron*.

7. Schema de lucru a calotronului este arătată în fig. 478. El constă dintr'un generator de ioni de uraniu, un câmp electric accelerator (în care ionii capătă viteze foarte mari), un câmp magnetic extrem de puternic (în care ionii se mişcă în semicercuri cu raze ce depind de masele lor) şi un sistem de recepţie. Pentru instalarea părţilor electromagnetice s'a întrebuinţat un material, care în prealabil a fost îmbogăţit cu U^{235} prin metoda termodifuzării (§ 2, 5).

Posibilitatea realizării variantei a doua a bombei atomice s'a conturat de abia atunci când s'a descoperit că Pu^{239} se comportă din punct de vedere

---

[1]) G. D. Schmidt: *Energia atomică pentru scopuri militare*. Transjeldorizdat, 1946.

al scindării analog cu U^{235}. Deoarece Pu^{239} se formează prin captarea neutronilor de către U^{238} (§ 5), ultimul se transformă dintr'un lest dăunător (în prima variantă) într'o materie primă foarte prețioasă. Considerând că el este de 139 de ori mai răspândit decât U^{235}, rezultă enorma lui importanță prin faptul că el dă posibilitatea folosirii integrale a uraniului natural.

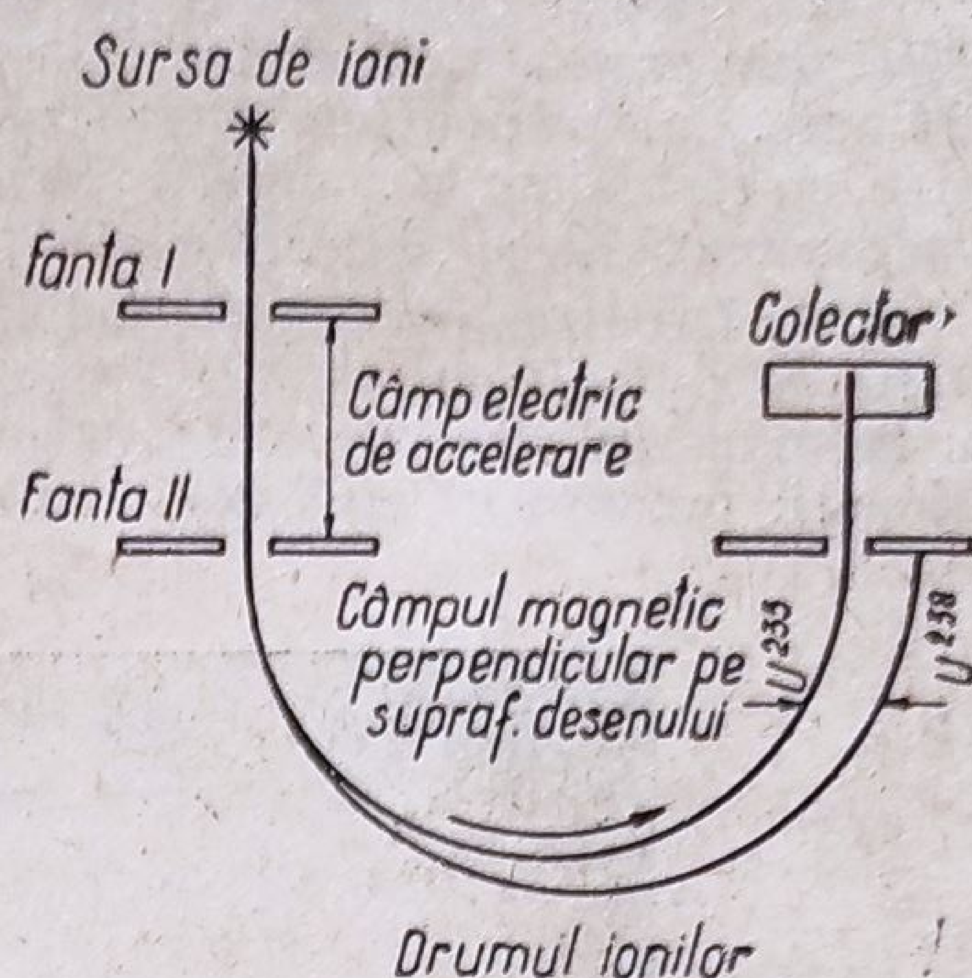
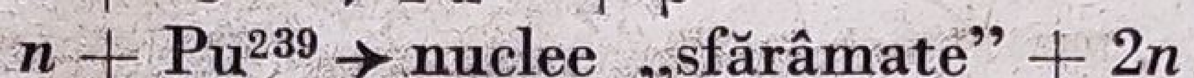


Fig. 478. — Schema de lucru a calotronului.

Realizarea practică a variantei a doua cere obținerea artificială a unor cantități importante de plutoniu. In acest scop au fost construite instalații speciale („cuptoare") în stil mare. Ele sunt făcute din grafit, plasându-se în masa acestuia într'un anumit mod, blocuri de uraniu metalic. Rolul grafitului este să încetinească neutronii ce trec dela un bloc la altul, în scopul folosirii lor maxime la scindarea nucleelor.

Reacțiile de bază produse în „cuptor" pot fi exprimate prin schemele de mai jos:


$$n + U^{235} \rightarrow \text{nuclee „sfărâmate"} + 2n$$

$$n + U^{233} \rightarrow Pu^{239} + \beta$$

$$n + Pu^{239} \rightarrow \text{nuclee „sfărâmate"} + 2n$$

Cuptorul este calculat în așa fel încât să asigure continuitatea primei reacții care este izvorul principal de neutroni (inițial-rapizi). Datorită marii preponderențe cantitative de U^{238}, a doua transformare se produce fără dificultăți. In sfârșit, a treia transformare devine vizibilă numai după ce se strânge o cantitate suficientă de plutoniu, iar prin producerea acesteia se face o compensare a pierderilor de nuclee U^{235}. Procesul în cuptor poate fi reglat din exterior, introducând sau scoțând din masa grafitului bare din materiale, ce absorb puternic neutronii (cadmiu sau oțel special cu bor). Producția fiecărui cuptor reprezintă probabil câteva grame în 24 de ore.

Transformările nucleare determinate sunt însoțite de degajări enorme de energie, fapt care produce o creștere rapidă a temperaturii. Deoarece această creștere, din punct de vedere al producerii plutoniului, nu este convenabilă, cuptorul trebue în permanență puternic răcit, în care scop sunt folosite cantități mari de apă. Pentru a proteja barele de uraniu de acțiunea corozivă a apei, acestea sunt introduse în cutii ermetice de aluminiu.

După un timp oarecare tot uraniul din cuptor este scos și supus unei complicate prelucrări chimice, spre a se separa plutoniul format. Deoarece producerea acestuia este relativ redusă, în cele din urmă costul lui este foarte ridicat. Totuși cheltuielile pentru producerea plutoniului sunt mult mai mici decât cele de separare ale unei cantități echivalente de U^{235} dintr'un amestec de isotopi. In afară de aceasta, producția de plutoniu se poate desfășura pe o scară mult mai mare. De aceea, într'un viitor apropiat, rezolvarea problemei pentru folosirea energiei atomice aparține incontestabil plutoniului.

8. Una dintre cele mai importante condiții pentru eficacitatea acțiunii cuptorului urano-plutonic este puritatea uraniului și a grafitului inițial. Orice impurități dăunează

cu atât mai mult, cu cât nucleele respective absorb mai mult neutronii. De aceea chiar nucleele „sfărâmate", ce se strâng în cuptor, precum și produsele desintegrării lor ulterioare, devin dăunătoare evoluției fenomenelor de transformare.

9. Separarea plutoniului pur din amestecul lui cu mari cantități de uraniu se complică și prin prezența diferitelor elemente produse de transformarea radioactivă a nucleelor sfărâmate. Calea urmată în acest scop are la bază o serie de disolvări și precipitări consecutive, cu schimbare în paralel a valenței Pu dela 4 la 6 și invers. Uraniul izolat de plutoniu se regenerează și se reintroduce în producție.

10. Deoarece puternicele radiații radioactive ce însoțesc producția plutoniului sunt extrem de vătămătoare sănătății, toate fazele de producție se dirijează fie absolut automat sau la adăpostul unor instalații de protecție. Pe același fenomen se bazează posibilitatea acționării produselor exploziei bombelor atomice ca substanțe radioactive toxice.



Fig. 479. — Explozia bombei atomice.

Prima folosire practică a energiei nucleare în istoria omenirii a fost explozia experimentală a bombei atomice realizată la 16 Iulie 1945 în New Mexico (U.S.A.). In fig. 479 se arată o fotografie luată în momentul exploziei la o distanță de cca 10 km (cercul în colțul din dreapta, jos, este un defect întâmplător).

Rezultatele experimentării bombei atomice au determinat folosirea ei ca armă nouă. Totuși, cercetarea posibilităților de folosire pașnică a energiei nucleare este mult mai importantă.

Mari perspective deschide în acest sens însuși cuptorul urano-plutonic. Dacă regimul lui de exploatare ar fi orientat nu în vederea obținerii plutoniului, ci spre folosirea la maximum a energiei degajate, acest cuptor (modificat corespunzător) ar putea constitui probabil bază unei centrale de energie, care nu ar necesita o permanentă alimentare cu combustibil.

11. Deși în scoarța terestră conținutul de uraniu este aproximativ de patru ori mai mic decât acel de carbon, totuși desagregarea nucleelor atomice a fiecărui gram de uraniu ar putea da în principiu o energie de 2 milioane de ori mai mare decât arderea unui gram de cărbune. De aici rezultă că prin descoperirea scindării nucleelor uraniului, resursele de energie ale omenirii au crescut dintr'o dată enorm.

Pe de altă parte nu există motive să credem că nu se vor găsi noi posibilități pentru obținerea energiei atomice. Dacă ținem seama de descoperirile ultimilor ani nu ne mai putem îndoi că ne aflăm în pragul altor realizări și mai importante. Trebue să nădăjduim că aceste realizări ne vor permite să stăpânim pe deplin transformarea elementelor și să folosim practic enormele cantități de energie degajate astfel. „Mintea omenească a descoperit în natură multe lucruri ciudate și va descoperi și mai multe, sporind astfel stăpânirea sa asupra ei" (Lenin).

TABLA DE MATERIE

54
NECRASOV, B. V. : **Curs de chimie generală**, Ed. 1, Bucureşti, Edit. Tehnică, (1951), 16+864 p., 479 fig., form. 170×240 mm 1000 lei.

Tip. Intrepr. Poligrafică 14, dat în lucru 04.12.50, bun de tipar 20.03.51, hârtie cărţi şcolare 65 g/m², 700×1000/16, tiraj 4100, greutate 1100 g, coale de tipar 55, coale de editură 109, comanda 183.

Pentru bibliotecile mici indicele de clasificare zecimală 54

